

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS
Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica



TESIS DOCTORAL

**Incorporación de actínidos en las fases secundarias del combustible
generadas en condiciones de almacén**

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

Carmen Palomo Martínez

Director

Javier Quiñones Díez

Madrid, 2014



Incorporación de actínidos en las fases secundarias del combustible generadas en condiciones de almacén

TESIS DOCTORAL

Carmen Palomo Martínez

Madrid, mayo de 2014



Incorporación de actínidos en las fases secundarias del combustible generadas en condiciones de almacén

TESIS DOCTORAL

Carmen Palomo Martínez

Director: Javier Quiñones Díez

Madrid, mayo de 2014

A mis padres y hermano

Agradecimientos

Después de estos cuatro años y 9 meses por fin termino este documento

En primer lugar quiero agradecer a Javier Quiñones la posibilidad de realizar esta tesis con la financiación de la beca FPI (BES-2009-020939) asociada al plan nacional Plan Nacional con título Movilidad de Actínidos y Productos de Fisión en Sistemas Naturales: Aplicación de Técnicas de Microscopia y Espectroscopia (MOMIES) (CTM2008-06662-C02-02). No puedo olvidar lo importante que ha sido su orientación, ayuda y dirección, durante el desarrollo del trabajo experimental como en el proceso de escritura.

No quiero olvidarme de mis compañeros en la Unidad de Residuos de Alta Actividad, que hicieron de mis años en Ciemat fueran algo más que trabajo, desayunos, comidas... Es importante destacar que la ayuda de José, Sofía y Lorena tanto en el trabajo del laboratorio como en los análisis de muestras. En especial Nieves y Edu por su ayuda y consejos.

También quiero agradecer a Rodney C. Ewing la oportunidad de pasar seis meses en la Universidad de Michigan (EEUU), que pese a todo, fue una experiencia muy positiva tanto laboral como personal. Would like to thank Prof. Rod Ewing and for giving me the opportunity stay at the University of Michigan. I also want to extend my greatest appreciation to Anna Gay Nelson.

Los agradecimientos tanto a Ciemat como a Enresa por la oportunidad de realizar la tesis y la financiación tanto de cursos como de congresos.

Por último aunque no los menos importantes quiero agradecer a todas que hayan estado conmigo, animándome y apoyándome, durante esta tesis.

A los más importantes mis padres, mi hermano y mis tías Elvira y Marina que han hecho posible que esté donde estoy ahora.

Índice

Índice	i
Índice de tablas	iv
Índice de figuras	v
Acrónimos	xii
0. Summary	a
0.1 Introduction	a
0.2 Experimental results	b
0.3 Modelling	d
0.4 Conclusions	e
0.5 Bibliography	e
1. Objetivo	1
2. Introducción	3
2.1 Descripción químico física del combustible irradiado	4
2.2 Estabilidad del combustible nuclear irradiado en condiciones de un repositorio	6
2.3 Formación de fases secundarias de U en un AGP	10
2.3.1 Estabilidad de las fases secundarias frente a la radicación	14
2.4 Peróxidos de uranilo	15
2.4.1 Estructura cristalina	16
2.4.2 Estabilidad de la studtita en condiciones de AGP	18
2.4.2.1 Estabilidad térmica de la studtita en condiciones de AGP	18
2.4.2.2 Estabilidad de la studtita frente a la radiación en condiciones de AGP	19
2.4.3 Retención de radionucleidos en las fases secundarias de U	19
2.5 Caracterización del área superficial de las fases sólidas	20
2.5.1 Determinación del tamaño de poro	22
2.5.1.1 Determinación de la distribución de tamaño de poro en sólidos mesoporosos	24
2.5.1.2 Método modelless	25

2.6 Coprecipitación de radionucleidos en fases secundarias de U	26
2.6.1 Retención de elementos traza	27
2.6.2 Análisis empírico del proceso del proceso de coprecipitación	27
3. Procedimiento experimental y técnicas experimentales	31
3.1 Material base	31
3.2 Ensayos de solubilidad de la studtita	31
3.3 Ensayos NAYADE. Resistencia a la radiación γ	32
3.4 Determinación del área superficial específica (SSA) y porosidad	33
3.5 Caracterización de las fases precipitadas	34
3.5.1 Caracterización- difracción de rayos X	34
3.5.2 Análisis Térmico	35
3.5.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)	35
3.5.2.2 Termogravimetría (TG)	35
3.5.3 Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)	35
3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	37
3.5.5 Distribución de tamaño de partícula	37
3.5.6 Espectrometría Raman	38
4. Resultados y discusión	39
4.1 Estabilidad de la fase studtita en diferentes medios de síntesis	39
4.1.1 Síntesis y caracterización de la studtita	39
4.1.1.1 Caracterización mediante espectroscopía Raman	41
4.1.2 Influencia del medio de síntesis en la descomposición térmica de la studtita	43
4.1.2.1 Caracterización mediante DRX con platina caliente	43
4.1.2.2 Evolución del área superficial específica SSA con la temperatura	47
4.1.3 Influencia del medio de síntesis: estabilidad de la studtita frente a la irradiación	49
4.1.3.1 Caracterización mediante DRX	49
4.1.3.2 Evolución del área superficial específica con la dosis total absorbida	55
4.2 Efecto del proceso de medida del área superficial específica en la estabilidad de la studtita	57
4.3 Estudios de solubilidad	60
4.3.1 Influencia del medio de síntesis en la solubilidad de la studtita	60

4.3.2 Influencia del pH en la solubilidad de la studtita	64
4.3.3 Influencia de la irradiación γ en la solubilidad de la studtita.	65
4.4 Coprecipitación de studtita con lantánidos y/o Th	69
4.4.1 Síntesis de la fase secundaria Studtita coprecipitada.....	69
4.4.2 Caracterización de las fases coprecipitadas.....	70
4.4.2.1 Caracterización mediante DRX.....	70
4.4.2.2 Análisis microscópico - SEM	73
4.4.3 Análisis empírico del proceso de coprecipitación	75
4.4.3.1 Cálculo del coeficiente de distribución	78
4.4.4 Calculo del parámetro de red	78
4.4.4.1 Medio de síntesis agua desionizada.....	80
4.4.4.2 Medio de síntesis agua Grimsel	84
4.4.4.3 Comparación de resultados	88
4.4.5 Análisis térmico.....	92
4.4.5.1 Análisis térmico gravimétrico	92
4.4.5.2 Análisis Calorimétrico.....	96
4.4.6 Caracterización de la superficie del la studtita	100
5. Modelación	108
5.1 Modelación de los resultados experimentales obtenidos.....	108
5.1.1 Resultados	109
5.2 Modelar la disolución de la studtita	116
5.2.1 Influencia de densidad de puntos de coordinación	122
5.2.2 Influencia de la constate de hidrólisis en la disolución de la studtita	124
5.2.3 Influencia de la reacción con los carbonatos	126
5.2.4 Modelación final de la studtita.....	128
6. Conclusiones.....	131
7. Tareas futuras	135
8. Referencias.....	137

Índice de tablas

Tabla I. Constantes de equilibrio de formación del sistema $U(VI) - CO_3^{2-}$ a 298 K y $I = 0$ M (NEA-OECD, 2004).....	10
Tabla II. Parámetros de la celda unidad para studtita y metastudtita (Burns and Hughes, 2003; Shuller et al., 2010; Weck et al., 2012).....	16
Tabla III. Transformaciones térmicas descritas por diferentes autores (Rey et al., 2009a; Sato, 1961).....	18
Tabla IV. Clasificación y definición de los procesos de incorporación de elementos traza en un mineral. (Curti, 1997).....	27
Tabla V. Dosis recibida en cada etapa de irradiación	32
Tabla VI. Composición del agua subterránea	39
Tabla VII. Parámetros de red de la studtita precipitada por oxidación directa en distintos medios	41
Tabla VIII. Análisis termogravimétrico de la studtita precipitada en diferentes medios antes y después de la determinación de la SSA	59
Tabla IX. Valor medio de la $[U]$ en solución para distintos medios.....	63
Tabla X. Condiciones de síntesis de las para cada fase coprecipitada.....	70
Tabla XI. Rendimiento de coprecipitación de Th en distintos medios y condiciones de precipitación	75
Tabla XII. Rendimiento de coprecipitación de Ln (Nd, Sm, Gd y Eu) en distintos medios y condiciones de precipitación	76
Tabla XIII. Rendimiento de coprecipitación de Ln (Nd y Eu) y Th en distintos medios y condiciones de precipitación	77
Tabla XIV. Parámetros de red de la studtita coprecipitada.....	79
Tabla XV. Resultados del análisis termogravimétrico studtita coprecipitada.....	92
Tabla XVI. Análisis calorimétrico de las muestras de studtita coprecipitadas.....	96
Tabla XVII. Ecuaciones de recombinación del agua consideradas en el MAM	116
Tabla XVIII. Reacciones de recombinación de carbonatos consideradas en el MAM	117
Tabla XIX. Reacciones de recombinación de los cloruros consideradas en el MAM.....	118
Tabla XX. Reacciones propuesta en la disolución de la studtita	120
Tabla XXI. Composición química del agua y el tiempo de ensayo para cada experimento.....	121
Tabla XXII. Variables estudiadas en la modelación	121

Índice de figuras

Figura 1. Ciclo del combustible nuclear irradiado	3
Figura 2. Esquema del diseño del ATC Español.....	4
Figura 3. Esquema de un posible diseño de un AGP en roca granítica (ENRESA, 1997)	4
Figura 4. Composición de una pastilla de SF con un quemado de 40 MW/kg U (Astudillo Pastor, 2001).....	5
Figura 5. Detalle de la composición del 5% de actínidos y productos de fisión (Astudillo Pastor, 2001).....	5
Figura 6. Macrografía de una pastilla combustible irradiada con un quemado de 40 MWd/kg U (Esteban et al., 1998)	6
Figura 7. Esquema de la distribución de radionucleidos sobre una micrografía SEM de SIMFUEL (Esteban et al., 1998)	6
Figura 8 Imagen de la alteración de una Uraninita a Uranophana. Microscopía óptica de campo oscuro (Quiñones et al., 2003).....	7
Figura 9. Química/electroquímica de oxidación/disolución del UO_2 (Shoesmith, 2000a; Sunder et al., 1997).....	8
Figura 10. Evolución de la potencia térmica de un combustible PWR (3.3% U^{235} , 33 MWd/kg U).....	9
Figura 11. Evolución de la tasa de dosis en la superficie de la pastilla (3.3% U^{235} , 33 MWd/kg U)(Rodríguez Almazán, 2000).....	9
Figura 12. Principales reacciones identificadas en la radiólisis del agua (Le Caër, 2011).....	9
Figura 13. Secuencia de formación y transformación de las fases secundarias observadas en la superficie de UO_2 determinada por Wronkiewicz et al. (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996).....	11
Figura 14. Diagrama de equilibrio de minerales de U en el sistema $\text{CO}_2\text{-CaO-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Finch and Ewing, 2003).....	12
Figura 15. Diagrama de equilibrio de minerales de U en el sistema $\text{SiO}_2\text{-CaO-UO}_3\text{-H}_2\text{O}$ (Finch and Ewing, 2003).....	12
Figura 16. Estructura cristalina de la studtita: (a)vista de empaquetamiento de cadenas de uranilo, (b) [100], (c) [001] y (d) [010]. (U - azul, O – rojo, H – Blanco) (Weck et al., 2012)	17
Figura 17. Estructura cristalina de la studtita, cadena infinita de uranilo. (Rojo: O, Rosa: U, Blanco: H) (Baker, 2014; Burns and Hughes, 2003)	17
Figura 18. Estructura cristalina de la metastudtita, (a) cadena de empaquetamiento; vista en las direcciones: (b) [010]; (c) [100]; (d) [001] (U – azul, O – rojo, H – blanco) (Weck et al., 2012).....	17
Figura 19. Poros formados en agregados de partículas esféricas.	21

Figura 20. Poros formados en agregados de partículas planas.....	21
Figura 21. Tipos de isothermas de absorción (cantidad absorbida frente a presión relativa) (Gregg and Sing, 1982)	22
Figura 22. Capilar de diámetro variable	23
Figura 23. Tipos de isothermas de absorción (cantidad absorbida frente a presión relativa) (Gregg and Sing, 1982)	24
Figura 24 Imagen irradiador NAYADE	32
Figura 25. Equipo de adsorción ASAP 2020 de la firma Micromeritics	33
Figura 26. Equipo DRX.....	34
Figura 27. Fotografía del ICP-MS en la instalación radiactiva.....	36
Figura 28 Parte superior imagen de los componentes de ICP-MS. Imagen inferior antorcha del ICP-MS.....	36
Figura 29 Equipo de difracción láser para la determinación del tamaño de partícula	38
Figura 30 Imagen de la celda de medida y del reactor de mezcla del equipo de difracción láser	38
Figura 31. Distribución de tamaño de partícula de UO_2	40
Figura 32. Studtita precipitada en agua desionizada	40
Figura 33. Studtita precipitada en agua Grimsel	40
Figura 34. Studtita precipitada en AGB	40
Figura 35. Gráfica comparativa de los difractogramas obtenidos de la fase studtita para cada medio	41
Figura 36. Espectrometría Raman de las studtita precipitada en los distintos medios.....	42
Figura 37. Difractogramas studtita precipitada en agua desionizada a distintas temperaturas (25 - 130°).....	44
Figura 37. Difractogramas studtita precipitada en agua desionizada a distintas temperaturas (170 -300 °C).....	45
Figura 38. Difractograma studtita precipitada en agua subterránea Grimsel a distintas temperaturas (25 – 130 °C).....	45
Figura 38. Difractogramas studtita precipitada en agua subterránea Grimsel a distintas temperaturas (170 – 300 °C).....	46
Figura 39. Difractogramas studtita precipitada en agua AGB a distintas temperaturas (25 – 130 °C).....	46
Figura 39. Difractograma de la studtita precipitada en agua AGB a distintas temperaturas (170 – 300 °C)	47
Figura 40. Influencia de la temperatura en la SSA de la studtita	48

Figura 41. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 0 – 40 kGy para la muestra F1/09D.....	52
Figura 42. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 50 - 4850 kGy para la muestra F1/09D ...	52
Figura 43. Resultados DRX para las dosis absorbidas entre 0 – 5 kGy para la muestra F1/09G.....	53
Figura 44. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 40 – 4850 kGy para la muestra F1/09G...	53
Figura 45. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 0 - 5 kGy para la muestra F1/09A	54
Figura 46. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 40 – 4850 kGy para la muestra F1/09A...	54
Figura 47. Caracterización de DRX de las muestras irradiadas después de 3 años.....	55
Figura 48. Evolución de la SSA de la studtita con la tasa de dosis.....	56
Figura 49. Studtita precipitada en agua desionizada irradiada.....	57
Figura 50. Studtita precipitada en agua subterránea Grimsel irradiada	57
Figura 51. Studtita irradiada precipitada en agua gránitica bentonítica (AGB).....	57
Figura 52. Transformación de studtita a metastudtita al mediar la SSA.....	58
Figura 53. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita tras la medida de SSA	58
Figura 54. Transformación de studtita a metastudtita al medir la SSA.....	58
Figura 55. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita Grimsel tras la medida de SSA	58
Figura 56. Transformación de studtita a metastudtita al medir la SSA.....	58
Figura 57. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita AGB tras la medida de SSA.....	58
Figura 58. Transformación de studtita a metastudtita en vacío, muestra sintetizadas en agua desionizada y agua subterránea Grimsel	60
Figura 59. Influencia del medio en la solubilidad de la studtita	61
Figura 60. Influencia del medio en la tasa de disolución de la studtita.....	61
Figura 61. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en agua destilada antes y después del ensayo de solubilidad.....	62
Figura 62. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en agua Grimsel antes y después del ensayo de solubilidad.....	62
Figura 63. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en AGB antes y después del ensayo de solubilidad.....	63
Figura 64. Variación de la concentración de uranio en función del pH	65
Figura 65. [U] en función del tiempo studtita AGB (170 d).....	65
Figura 66. Comparación de la [U] de los ensayos con studtita irradiada.....	67
Figura 67. Tasa de disolución de la studtita irradiada en distintos medios.....	67
Figura 68. Caracterización mediante DRX de la fase irradiada sintetizada en agua destilada antes y después del ensayo de solubilidad	67

Figura 69. Caracterización mediante DRX de la fase irradiada sintetizada en agua Grimsel antes y después del ensayo de solubilidad	68
Figura 70. Caracterización mediante DRX de la fase irradiada sintetizada en AGB antes y después del ensayo de solubilidad.....	68
Figura 71. Comparación de la [U] para los ensayos de solubilidad realizados en distintos medios con la studtita irradiada y sin irradiar.	69
Figura 72. Comparación de tasa de disolución para los ensayos de solubilidad realizados en distintos medios con la studtita irradiada y sin irradiar	69
Figura 73. Difractogramas de las fases mixtas con REE. Medio milli-q.	71
Figura 74. Difractogramas de las fases mixtas con Th. Medio milli-q	71
Figura 75. Difractogramas de las fases mixtas con Eu y Th. Medio milli-q	72
Figura 76. Difractogramas de las fases mixtas con Nd y Th. Medio milli-q	72
Figura 77. Difractogramas de las fases mixtas con Gd o Th. Utilizando distintas concentraciones de elemento en la solución de partida y medio milli-q.	72
Figura 78. Difractogramas de las fases mixtas con Ln. Medio Grimsel.....	73
Figura 79. Difractogramas de las fases mixtas con Th. Medio Grimsel.....	73
Figura 80. Difractogramas de las fases mixtas con Eu y Th. Medio Grimsel.....	73
Figura 81. Difractogramas de las fases mixtas con Nd y Th. Medio Grimsel.....	73
Figura 82. Studtita (AGB).....	74
Figura 83. Studtita	74
Figura 84. Studtita (Grimsel)	74
Figura 85. Studtita + Th	74
Figura 86. Studtita +Eu	74
Figura 87. Studtita (Grimsel) + Sm.....	74
Figura 88. Studtita +Th + Nd.....	75
Figura 89. Studtita +Th + Eu.....	75
Figura 90. Studtita + Th 20%	75
Figura 91. Esquema de la celda unidad de la Studtita	77
Figura 92. Parámetro de red a, muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.....	81
Figura 93. Parámetro de red b para muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.	81
Figura 94. Parámetro de red c, muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.....	81
Figura 95. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.....	81
Figura 96. Parámetro de red a, muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.....	82

Figura 97. Parámetro de red b, muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.	82
Figura 98. Parámetro de red c, muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.	83
Figura 99. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.	83
Figura 100. Parámetro de red a muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.	84
Figura 101. Parámetro de red b muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.	84
Figura 102. Parámetro de red c muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.	84
Figura 103. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.	84
Figura 104. Parámetro de red "a" en muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel.	86
Figura 105. Parámetro de red "b" en muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel.	86
Figura 106. Parámetro de red "c" para muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel.	86
Figura 107. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel.	86
Figura 108. Parámetro de red "a" para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel.	87
Figura 109. Parámetro de red "b" para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel.	87
Figura 110. Parámetro de red c para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel.	87
Figura 111. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel.	87
Figura 112. Parámetro de red "a" para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.	87
Figura 113. Parámetro de red "b" para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.	87
Figura 114. Parámetro de red c para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.	88
Figura 115. Ángulo β para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.	88
Figura 116. Parámetro de red "a" en muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.	89
Figura 117. Parámetro de red "b" para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.	89
Figura 118. Parámetro de red "c" para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.	89
Figura 119. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.	89
Figura 120. Parámetro de red "a" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.	90
Figura 121. Parámetro de red "b" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.	90
Figura 122. Parámetro de red "c" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.	90
Figura 123. Ángulo β en muestras coprecipitadas y Ln en ambos medios.	90
Figura 124. Parámetro de red "a" en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.	91
Figura 125. Parámetro de red "b" en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.	91
Figura 126. Parámetro de red "c" en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.	91
Figura 127. Ángulo β en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.	91
Figura 128. Análisis termogravimétrico de la muestra precipitada con Sm en agua deionizada... ..	96

Figura 129. Análisis termogravimétrico de la muestra precipitada con Th y Eu en agua Grimsel	96
Figura 130. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th en medio desionizado y agua subterránea pura	98
Figura 131. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th en medio desionizado y agua subterránea pura variando la composición del medio	98
Figura 132. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Ln en medio desionizado y agua subterránea pura	98
Figura 133. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th y Ln en medio desionizado y agua subterránea pura	98
Figura 134. Isotherma de absorción de la studtita sintetizada en agua desionizada.....	102
Figura 135. Isotherma de absorción de la studtita sintetizada en agua Grimsel	102
Figura 136. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu en agua desionizada	103
Figura 137. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu en agua Grimsel	103
Figura 138. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu y Th en agua desionizada	104
Figura 139. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu y Th en agua Grimsel	105
Figura 140. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Nd y Th en agua desionizada	105
Figura 141. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Nd y Th en agua Grimsel ...	106
Figura 142. Representación de tamaño de poro.....	107
Figura 143. Detalle de la representación del radio de poro.....	107
Figura 144. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en agua desionizada, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$ (Kubatko et al., 2003)) y en purpura según G3mez et al. (G3mez et al., 2013)	109
Figura 145. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en agua Grimsel, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$ (Kubatko et al., 2003)) y en purpura seg3n G3mez et al (G3mez et al., 2013)	110
Figura 146. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en AGB, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$ (Kubatko et al., 2003)) y en purpura seg3n G3mez et al (G3mez et al., 2013).....	110
Figura 147. Resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de studtita irradiada en agua desionizada, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$)(Kubatko et al., 2003) y en purpura seg3n.(G3mez et al., 2013)	111

Figura 148. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad stutdita irradiada en agua Grimsel, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$ (Kubatko et al., 2003)) y en purpura según Gímenez et al (Gímenez et al., 2013).....	112
Figura 149. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad stutdita irradiada en AGB con los resultado obtenidos con el código PHREEQC V.3(Parkhurst and Appelo, 2013)	112
Figura 150. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad con variación de pH stutdita en AGB con los resultado obtenidos con el código PHREEQC V.3(Parkhurst and Appelo, 2013)	113
Figura 151. Diagrama de predominio de fases de U en agua deionizada. [U] en solución $1 \cdot 10^{-5}M$	114
Figura 152. Diagrama de predominio de fases de U en agua deionizada. [U] en solución $1 \cdot 10^{-10}M$	114
Figura 153. Diagrama de predominio de fases de U en AGB. [U] en solución $1 \cdot 10^{-5}M$	115
Figura 154. Diagrama de predominio de fases de U en AGB. [U] en solución $1 \cdot 10^{-10}M$	115
Figura 155. Diagrama de predominio de fases de U en agua Grimsel. [U] en solución $1 \cdot 10^{-5}M$...	115
Figura 156. Diagrama de predominio de fases de U en agua Grimsel. [U] en solución $1 \cdot 10^{-10}M$..	115
Figura 157. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en agua desionizada.....	123
Figura 158. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en agua Grimsel.....	123
Figura 159. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en AGB.....	124
Figura 160. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	125
Figura 161. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	125
Figura 162. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua Girmsel. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	125
Figura 163. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua Girmsel. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	125
Figura 164. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	126
Figura 165. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	126
Figura 166. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	127
Figura 167. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	127

Figura 168. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua Grimsel. Densidad de puntos de coordinación = $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	127
Figura 169. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua Grimsel. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	127
Figura 170. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	128
Figura 171. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$	128
Figura 172. Resultado finales del modelo de disolución de la studtita en diferentes medios acuosos.	129

Acrónimos

SF: *Spent Fuel*. Combustible nuclear irradiado.

ATC: Almacén Temporal Centralizado.

ATI: Almacén Temporal Individual.

AGP: Almacén Geológico Profundo.

SSA: *Specific Surface Area*. Área Superficial Específica de un sólido.

PGRR: Plan General de Residuos Radiactivos.

CCNN: Centrales Nucleares de potencia

XRD: Difracción de Rayos X

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TEM: Microscopía electrónica de transmisión

Ln: Lantánidos

0. Summary

0.1 Introduction

Nuclear fuel is made by UO_2 in powered enrichment in U^{235} (3 – 5 %), the fission of U^{235} modified the chemical composition, generating fission product, actinides and activation products, it also is observed microstructural modifications like defects, bubbles, cracks and segregation of metallic and ceramic phases. Spent nuclear Fuel “SF” has γ , β and α radioactive elements, the total activity will depend on their irradiation history, burn - up and cooling time (Astudillo Pastor, 2001; Quiñones et al., 2003). Any environmental assessment of SF disposal requires a prediction of the radionuclides release from SF matrix when its matrix will be in contact with groundwater (Corbel et al., 2006).

The UO_2 is sparingly soluble under reducing conditions, however oxidizing conditions the SF will be corroded and it releases radionuclides from its structure. The γ , β and α radiation fields from SF interact with the water producing the radiolytic decomposition (water radiolysis) of water. It is generated oxidizing, reducing and radical species (Christensen and Sunder, 2000). One of the most important species is H_2O_2 , the presence of this species is related with the increase of dissolution rate of SF. Relative high $[\text{U(VI)}]$ could precipitate as secondary phase. The formation of radiolytic products has been related to promote the formation of uranyl peroxide (studtite and metastudtite) (Amme, 2002; Jégou et al., 2005; Ollila, 2011; Sattonnay et al., 2001; Shoesmith, 2000).

The minerals studtite ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y metastudtite ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) are the only known peroxide minerals. The studtite was identified as a peroxide of uranyl by Walenta. The mineral forms aggregates and needles crystals show more or less radial fibrous structure. The first structure was determined by Burns and Hughes. Studtite (C2/c) is composed of chains of distorted uranyl bipyramids with interstitial water. The peroxide forms the equatorial edges that polymerize the uranyl polyhedral chains to [001]. Metastudtite was found in Shinkolobwe (Democratic Republic of the Congo). The metastudtite is formed by yellow pale fibers. The metastudtite structure consists of polymeric chains along a- axis. Uranyl is formed by hexagonal bipyramed joins by peroxide groups (Burns and Hughes, 2003; Debets, 1963; Shuller, 2010; Walenta, 1974; Weck et al., 2012).

Studtite and metastudtite were identified as corrosion products of SF by Hanson et al. (Hanson et al., 2005), shows these phases will be exposed under relative high temperatures and radiation fields. The influence of temperature on studtite has been studied by Sato and Rey et al., they described the decomposition in three steps i) studtite lost 2 water molecules (hydration water) at 60 °C transforms to metastudtita; ii) metastudtite lost part of structural water and oxygen begin and transforms to amorphous metaschoepite at 150 -300 °C; ii) The lost of waste and oxygen is completed and observed a final product of U_3O_8 at 580 °C (Rey et al., 2009; Sato, 1961). Rey et al. also studied the effect of ionizing radiation, the irradiation induces the amorphization and higher doses absorbed uraninite nanocrystals in the uranyl peroxide were observed.

The secondary phases could modify the mobility of radionuclide when it is incorporated into the mineral (Burns et al., 1997) . McNamara et al. analyzed the studtite and metastudtita observed by Hanson et al. the result indicated the metastudtite contained ^{90}Sr , ^{137}Cs , ^{99}Tc , ^{241}Am , ^{237}Np and ^{239}Pu .

0.2 Experimental results

Influence of geological condition in the studtite precipitation was evaluated studying the synthesis in 3 media (deionized water, natural groundwater, synthetic granitic bentonitic water GBW). The precipitation is made by oxidation with H_2O_2 of UO_2 in every media. The XRD characterization show studtita precipitates in all environments (Figure 1).

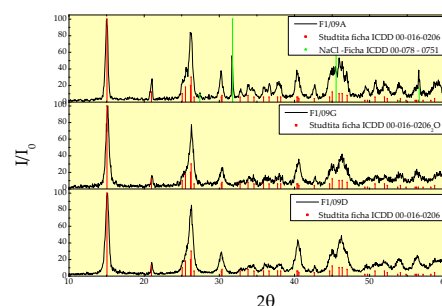


Figure 1.. XRD patterns of studtite

The temperature effect determined by XRD-hot plate shows studtita is unstable under high temperature firstly becomes to metastudtite, secondly it transforms to amorphous phase. The evolution of specific surface area (SSA) with the temperatures was analyzed. The SSA keeps almost constant in the range of assay.

Irradiation of studtite phases were performed with ^{60}Co sources by steps in order to characterize the phase evolution by XRD and determine the SSA. The studtite become to metastudtite under small dose absorbed due to irradiation breaks the weak H-bonds, losing hydration water. Metastudtite is stable for doses lower than 500 kGy, higher absorbed doses break the uranyl peroxide chain due to radiolytic decomposition of structural water. The results showed studtite precipitated in GBW media is less stable than the two other samples; the presence of ions in the studtite assists the radiolytic decomposition. Changes in SSA value with dose are observed. Agglomerated of powder of studtite is created by radiation due to dehydration and amorphization of samples (see Figure 2).

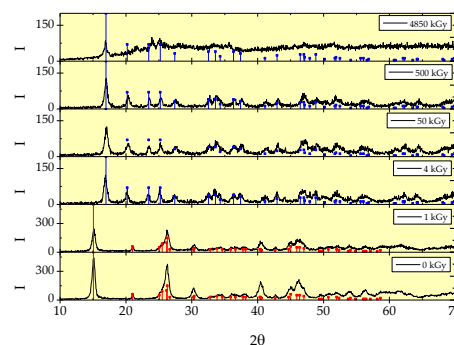


Figure 2. Decomposition under γ radiation of studtite precipitated in deionized water.

The peroxide of uranyl solubility has been characterized under different media, pH and radiation field. The studies, under different media (media used in the synthesis), show that carbonated media (GBW) increased the dissolution of studtite. The pH influence studies in carbonated media (GBW) shows extreme conditions, acid and basic, increasing the concentration because it conditions become more soluble the phase. The evaluation of solubility of samples of studtite irradiated lets study the effect of radiation field on the dissolution of studtite. ICP-MS results showed the phases irradiated are more soluble than studtita and the $[\text{CO}_3^{2-}]$ is less relevant than the other assays (Figure 3).

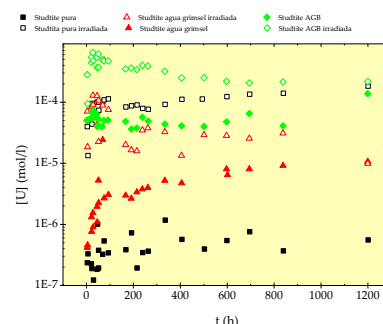


Figure 3. Dissolution studies of samples under three different media and radiation fields.

The coprecipitation experiments, i.e., incorporation of REE into studtite was done precipitation the studtite in a media with a variable amount of REE. The analysis of precipitated phases showed the incorporation of Th and Ln is a long to the precipitation. The ions are retained in the space between chains of studtite structure. The incorporation was improved in long time of synthesis and different concentrations of trace elements. As a summary, these results indicated that the incorporation of Th would not modify the uranyl chain, coming about

Th did not replace U (VI) atoms in the studtite structure. The incorporation would take place in the interlayer of uranyl chains connected by hydrogen bonds (Figure 1). The drop of cell parameters observed when the incorporation of $\text{Th} > 10^{-2}$ mol Th/mol studtite could be explained by the retention of Th outside the crystal lattice and/or matrix punctual defects (i.e., dislocations)

0.3 Modelling

This chapter is applied the “Program for Chemical Kinetic Modelling” in order to simulate the dissolution of studtite. The program solves differential kinetic equations in order to predict the concentration in solution. The equations used for this thesis are the same equation proposal in the MAM (Matrix alteration Model) (Martínez Esparza et al., 2005; Rodríguez Villagra et al., 2011). For this work is added 3 new equations so there can describe the alteration process of studtite. (see Table I). The influence of pH, CO_3^{2-} , is studied. In the model was reproduced the experiments of previous chapter (time, amount of studtite and volume). The initial [studtite] is calculated with the density coordination sites. Performing uncertainty analysis let estimating the influence of 120 and 121 kinetic equation and the initial concentration. It lets estimate the value of kinetic constants and the density coordination sites.

Table I. Studtite dissolution kinetics equations

120	$\text{Stud} + \text{H}^+ = \text{StdH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	$k(120) = 4.000\text{E}-6$
121	$\text{Stud} + \text{HCO}_3^- = \text{UO}_3\text{-C} + \text{E}^- + \text{E}^-$	$k(121) = 1.500\text{E}-7$
122	$\text{UO}_3\text{-C} + \text{HCO}_3^- = \text{UO}_2\text{-C} + \text{H}^+$	$K(122) = 1.000\text{E}+16$

The results shows equation 120, it is not relevant in high carbonate concentration, because the dissolution is governed by equation 121. The modeling all samples is represented in the Figure 4. The model of dissolution was achieved the kinetic equation and the programs let reproduce the dissolution of studtite under three different environments. In order to achieve to predict el value of initial concentration is modified for studies in Grimsel media.

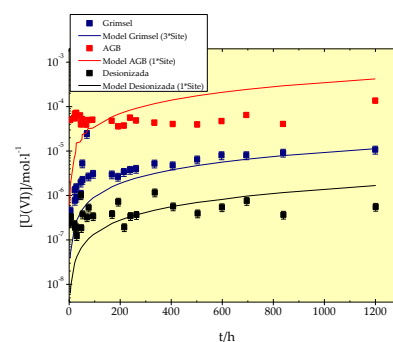


Figure 4. Modelling of studtite dissolution

0.4 Conclusions

The different synthesis conditions studied in this work allow us to conclude that the method of synthesis developed in this work it is as an adequate process to obtain the studtite pure and unique phase. The studies of studtite stability shows that studtite is unstable for high temperatures and high γ dose, discomposing to metastudtite, that it is stable in a huge range of temperature and keeps the structure until even when the dose absorbed it is 500 kGy. The specific surface area is reduced with the dose it could indicate a possible protector character of studtite. The dissolution assay shows studtite is sparkly soluble in low $[\text{CO}_3^{2-}]$ and neutral pH. The studtite irradiate is more soluble. The coprecipitation of studtite with REE is achieved the synthesis of phases. Moreover, during the process, phases of trace elements have not been identified. The precipitation synthesis media did not alter the incorporation of radionuclide into the studtite structure. Besides, the time and composition in the media of synthesis improve the incorporation of radionuclides into the studtite structure. Solid phase characterization has confirmed that the incorporation of Th^{4+} into the studtite is more favorable than that for the Ln^{3+} . The REE tested in this work did not replace the U^{6+} into the structure because they could be retained in the area between uranyl chains. The supposition makes in the model lets estimate the dissolution process of studtite applying the "Program for Chemical Kinetic Modelling".

0.5 Bibliography

- Amme, M., 2002. Contrary effects of water radiolysis product H_2O_2 upon the dissolution of nuclear fuel in natural ground water and deionized water. *Radiochimica Acta* 90, 399-406
- Astudillo Pastor, J., 2001. El almacenamiento geológico profundo de los residuos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA.
- Burns, P.C., Ewing, R.C., Miller, M.L., 1997. Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of U^{6+} phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials* 245, 1-9
- Burns, P.C., Hughes, K.-A., 2003. Studtite, $[(\text{UO}_2)(\text{O}_2)(\text{H}_2\text{O})_2](\text{H}_2\text{O})_2$: The first structure of a peroxide mineral. *America Mineralogist* 88, 1165-1168.
- Corbel, C., Sattonnay, G., Guilbert, S., Garrido, F., Barthe, M.F., Jegou, C., 2006. Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials* 348, 1-17.
- Christensen, H., Sunder, S., 2000. Current state of knowledge of water radiolysis effects on spent nuclear fuel corrosion. *Nuclear Technology* 131, 102-123.

De Pablo, j., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., Rovira, M., 2003. Contribución experimental y modelización de procesos básicos para el desarrollo del modelo de alteración de la matriz del combustible irradiado, Publicaciones técnicas. ENRESA, Madrid, SPAIN.

Debets, P.C., 1963. X-ray diffraction data on hydrated uranium peroxide. Journal of inorganic and Nuclear Chemistry 25, 727-730.

Hanson, B.D., McNamara, B., Buck, E.C., Friese, J.I., Jenson, E., Krupka, K., Arey, B.W., 2005. Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite. Radiochimica Acta 93, 159-168.

Jégou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Peugeot, S., Peugeot, S., Poulesquen, A., Roudil, D., Corbel, C., 2005. Effect external gamma irradiation on dissolution of the spent UO₂ fuel matrix. Journal of Nuclear Materials 341, 62-82.

Martínez Esparza, A., Cuñado, M.A., Gago, J.A., Quiñones, J., Iglesias, E., Cobos, J., Gonzalez de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., de Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., 2005. Development of Matrix Alteration Model (MAM), Publicaciones técnicas. ENRESA.

Ollila, K., 2011. Influence of Radiolysis on UO₂ fuel Matrix Dissolution Under Disposal Conditions

Quiñones, J., Cobos, J., Díaz Arocas, P., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M., Clarens, F., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., 2003. Descripción del Residuo (Combustible Nuclear Gastado) – ENRESA 2003. AGP arcilla, Informe técnico. Ciemat. Madrid

Rey, A., Casas, I., Giménez, J., Quiñones, J., de Pablo, J., 2009. Effect of temperatura on studtite stability: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations. Journal of Nuclear Materials 385, 467 – 473.

Rodriguez Villagra, N., Iglesias, E., Nieto, J.M., Palomo, C., Martínez Esparza, A., Quiñones, J., 2011. Nuevas mejoras incorporadas al Modelo de Alteración de la Matriz. Ciemat, Madrid.

Sato, T., 1961. Thermal decomposition of uranium peroxide hydrate. Naturwissenschaften 48, 693-693.

Sattonnay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J.F., Barthe, M.F., Garrido, F., Gosset, D., 2001. Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water. Journal of Nuclear Materials 288, 11-19.

Shoesmith, D.W., 2000. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. Journal of Nuclear Materials 282, 1-31.

Shuller, L.C., 2010. Atomistic modeling of the solid – state chemistry of actinide minerals. University of Michigan, Ann Arbor.

Walenta, K., 1974. On studtite and its compositions. American Mineralogist 59, 166-171.

Weck, P.F., Kim, E., Jove-Colon, C.F., Sassani, D.C., 2012. Structure of uranyl peroxide hydrates: a first-principles study of studtite and metastudtite. *Delton Transactions* 41, 9748 -9752. Amme, M., 2002. Contrary effects of the water radiolysis product H₂O₂ upon the dissolution of nuclear fuel in natural ground water and deionized water. *Radiochimica Acta* 90, 399-406.

Burns, P.C., Ewing, R.C., Miller, M.L., 1997. Incorporation mechanisms of actinide elements into the structures of U⁶⁺ phases formed during the oxidation of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials* 245, 1-9.

Burns, P.C., Hughes, K.-A., 2003. Studtite, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂: The first structure of a peroxide mineral. *American Mineralogist* 88, 1165-1168.

Corbel, C., Sattonnay, G., Guilbert, S., Garrido, F., Barthe, M.F., Jegou, C., 2006. Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO₂. *Journal of Nuclear Materials* 348, 1-17.

Christensen, H., Sunder, S., 2000. Current state of knowledge of water radiolysis effects on spent nuclear fuel corrosion. *Nuclear Technology* 131, 102-123.

de Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., Rovira, M., 2003. Contribución experimental y modelización de procesos básicos para el desarrollo del modelo de alteración de la matriz del combustible irradiado, Publicaciones técnicas. ENRESA, Madrid, SPAIN.

Debets, P.C., 1963. X-ray diffraction data on hydrated uranium peroxide. *Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry* 25, 727-730.

Hanson, B.D., McNamara, B., Buck, E.C., Friese, J.I., Jenson, E., Krupka, K., Arey, B.W., 2005. Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite. *Radiochimica Acta* 93, 159-168.

Jégou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Peugeot, S., Poulesquen, A., Roudil, D., Corbel, C., 2005. Effect of external gamma irradiation on dissolution of the spent UO₂ fuel matrix. *Journal of Nuclear Materials* 341, 62-82.

Martínez Esparza, A., Cuñado, M.A., Gago, J.A., Quiñones, J., Iglesias, E., Cobos, J., González de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., de Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., 2005. Development of a Matrix Alteration Model (MAM), Publicaciones técnicas. ENRESA.

Ollila, K., 2011. Influence of Radiolysis on UO₂ Fuel Matrix Dissolution Under Disposal Conditions.

Rey, A., Casas, I., Gimenez, J., Quiñones, J., de Pablo, J., 2009. Effect of temperature on studtite stability: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations. *Journal of Nuclear Materials* 385, 467 - 473.

Rodríguez Villagra, N., Iglesias, E., Nieto, J.M., Palomo, C., Martínez Esparza, A., Quiñones, J., 2011. Nuevas mejoras incorporadas al Modelo de Alteración de la Matriz. Ciemat, Madrid.

Sato, T., 1961. Thermal decomposition of uranium peroxide hydrate. *Naturwissenschaften* 48, 693-693.

Sattonnay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J.F., Barthe, M.F., Garrido, F., Gosset, D., 2001. Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water. *Journal of Nuclear Materials* 288, 11-19.

Shoesmith, D.W., 2000. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials* 282, 1-31.

Shuller, L.C., 2010. Atomistic modeling of the solid - state chemistry of actinide minerals. University of Michigan, Ann Arbor.

Walenta, K., 1974. On studtite and its compositions. *American Mineralogist* 59, 166-171.

Weck, P.F., Kim, E., Jove-Colon, C.F., Sassani, D.C., 2012. Structures of uranyl peroxide hydrates: a first-principles study of studtite and metastudtite. *Dalton Transactions* 41, 9748-9752.

1. Objetivo

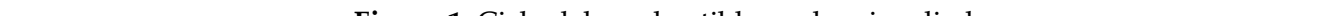
Este trabajo de investigación está enmarcado dentro del proyecto “Movilidad de actínidos y productos de fisión en sistemas naturales: Aplicación de técnicas de microscopía y espectroscopía CTM2008-06662-C02-02”. Proyecto aprobado por el Ministerio de Ciencia e Innovación (Actual Ministerio de Economía y Competitividad) y dotado con una beca de formación de personal investigador cuyo trabajo de investigación se recopila en esta memoria.

El objetivo de este trabajo es evaluar la estabilidad de las fases secundarias generadas como consecuencia de la alteración (oxidación y posterior disolución) del combustible nuclear irradiado (SF) en un repositorio, una vez que las barreras estructurales diseñadas para impedir el acceso del agua subterránea hayan perdido su integridad. Al ser éste un sistema con tiempos de residencia del agua en contacto con el líquido de miles de años, la aparición de una fase secundaria en la superficie del SF que impida o retenga la liberación de radionucleidos desde el interior de la matriz hacia la biosfera, será un factor de gran influencia en los estudios de seguridad de los repositorios.

A partir de trabajos anteriores del grupo de investigación (tanto la Unidad de Residuos de Alta Actividad del CIEMAT como del Dpto. de Ingeniería Química de la UPC) se decidió centrar el estudio en la Studtita.

Los objetivos iniciales que se plantearon en este trabajo de investigación fueron los siguientes:

- Estudiar la viabilidad de la síntesis de Studtita en medios acuosos similares a los existentes en un repositorio.
- Caracterización estructural de las fases Studtita puras sintetizadas en distintos medios y estudiar las posibles diferencias.
- Estudio de la estabilidad de las fases Studtita puras frente al incremento de temperatura y de la radiación (dosis total absorbida).
- Síntesis de fases de Studtita coprecipitadas con Th y con lantánidos. Caracterización de las fases mixtas sintetizadas. Evaluación de la retención de cada radionucleido.



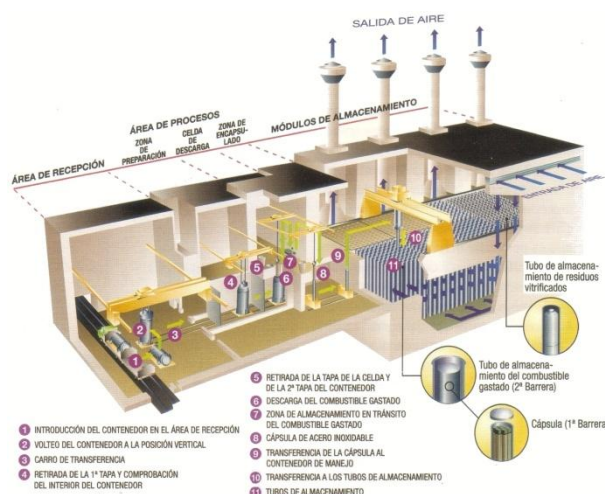


Figura 2. Esquema del diseño del ATC Español

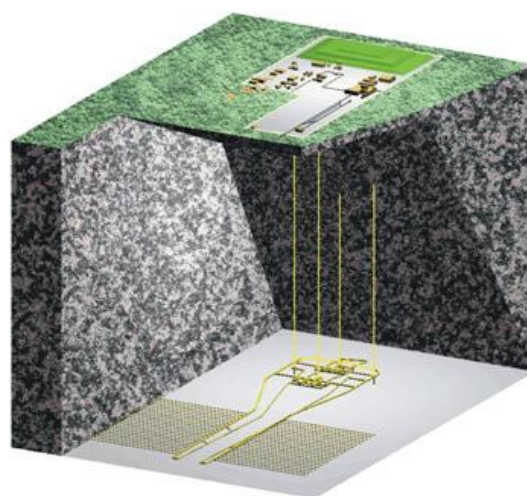


Figura 3. Esquema de un posible diseño de un AGP en roca granítica (ENRESA, 1997)

2.1 Descripción químico física del combustible irradiado

Puesto que esta memoria se centra en el SF, a continuación se realizara una pequeña descripción de este material complejo, el cual modifica su composición química y características con el tiempo.

El combustible nuclear utilizado en las Centrales Nucleares (CCNN), se fabrica mediante la sinterización de polvo de UO_2 enriquecido entre 3 – 5 % en ^{235}U . Las pastillas fabricadas presentan una densidad 92 - 99% de la teórica con un tamaño de grano 2 – 15 μm .

El UO_2 se caracteriza tener un ligero exceso de oxígeno (UO_{2+x} , $x \leq 0.001$), incorporado en los huecos intersticiales del material. Esto produce que una pequeña fracción de U este en forma de U(VI) (Esteban et al., 1998; Shoesmith, 2000a).

Para la fabricación del combustible las pastillas se insertan en interior de unas varillas de aleación de Zr (transparente a la radiación), el hueco restante se rellena con Ar. Las varillas selladas se ensamblan por medio de rejillas que mantienen la forma del elemento combustible, la forma de las rejillas y el número de varillas dependerá del tipo de reactor donde se vayan a emplear (Wilson, 1996; www.enusa.es).

Una vez ha finalizado su ciclo en el interior del reactor, el SF, estará compuesto mayoritariamente por UO_2 (95 %) y, en menor cantidad, por actínidos, productos de activación y productos de fisión.

La proporción de estos elementos en la matriz del combustible estará condicionada por el enriquecimiento inicial de la pastilla combustible (enriquecimientos convencionales en el intervalo del 3 – 5% U^{235}) y el grado de quemado del combustible. A modo de ejemplo se presenta en la Figura 4 y Figura 5 la composición del combustible nuclear irradiado utilizado en los análisis de riesgos realizados para el caso del AGP Español (Astudillo Pastor, 2001; Esteban et al., 1998). La mayoría de los nuevos elementos generados durante el proceso de fisión, quedarán retenidos en la matriz de la pastilla de UO_2 (> 90%), por lo que la liberación de los radionucleidos a la naturaleza estará gobernada por la alteración (oxidación y disolución) de la matriz de UO_2 (Astudillo Pastor, 2001; Esteban et al., 1998; Shoesmith, 2000a). Esta característica es la que permite considerar a la matriz del SF como la primera barrera contra la liberación de radionucleidos a la biosfera.

Para conocer el comportamiento del SF en un almacén es necesario conocer el comportamiento de la matriz en dicho sistema. En el SF, se observan cambios químico-físicos consecuencia de la reacción de fisión y de los ciclos térmicos. En la pastilla de SF se observa la formación de defectos puntuales, vacantes, grietas, procesos de recristalización y crecimiento de grano, estructuras de alto quemado, posible formación de un hueco central, formación de defectos puntuales asociados a la migración de radionucleidos que da lugar a la formación de burbujas de gases de fisión, la segregación de los compuestos volátiles hacia el huelgo entre la pastilla y la vaina, formación de fases precipitadas (metálicas y óxidos) (ver Figura 6)... Todos estos cambios modificarán la estabilidad del combustible en un repositorio (Esteban et al., 1998; Forsyth, 1995; Martínez Esparza et al., 2004b; Quiñones et al., 2003).

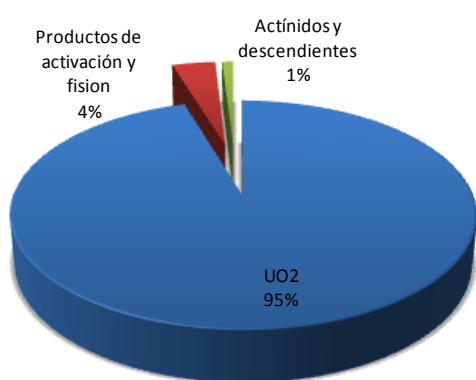


Figura 4. Composición de una pastilla de SF con un quemado de 40 MW/kg U (Astudillo Pastor, 2001).

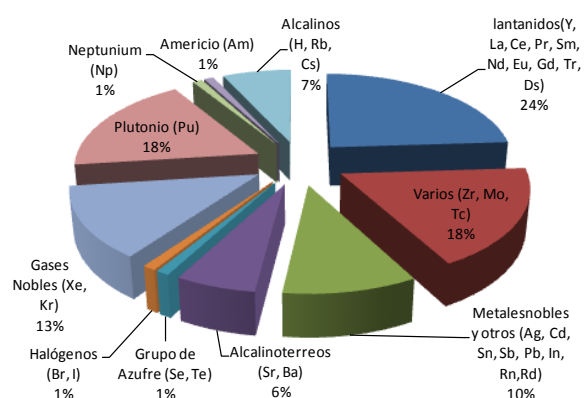


Figura 5. Detalle de la composición del 5% de actínidos y productos de fisión (Astudillo Pastor, 2001).

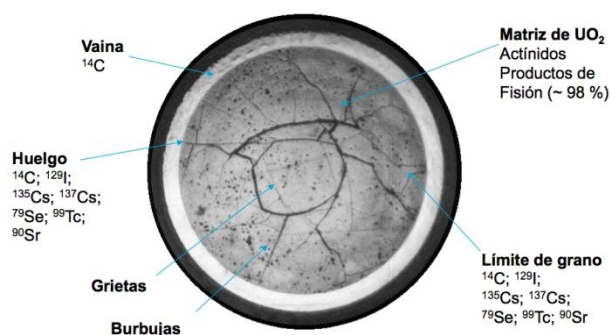


Figura 6. Macrografía de una pastilla combustible irradiada con un quemado de 40 MWd/kg U (Esteban et al., 1998)

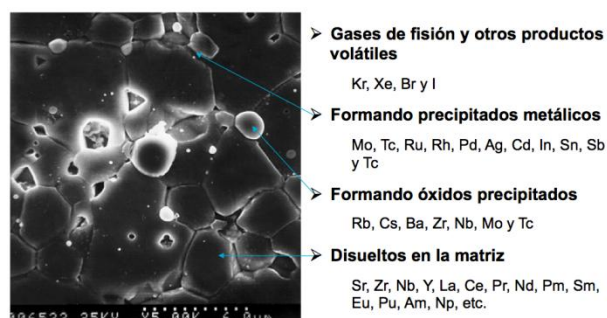


Figura 7. Esquema de la distribución de radionucleidos sobre una micrografía SEM de SIMFUEL (Esteban et al., 1998)

2.2 Estabilidad del combustible nuclear irradiado en condiciones de un repositorio

En este apartado se revisarán la estabilidad del SF en las condiciones ambientales de un AGP. Es importante resaltar que en esta memoria el concepto convencional de Pourbaix² deja de tener sentido, puesto que en las condiciones estándares de un repositorio la solubilidad del $\text{UO}_2(\text{s})$ es de 10^{-10} mol/kg de H_2O ; pero en los estudios de análisis de riesgos del repositorio se evalúa la velocidad de alteración de la matriz y, de manera conservativa, no se considera la existencia de procesos de pasivación superficial que pudieran ralentizar la liberación de radionucleidos. A continuación se presenta una revisión del estado del arte en relación al estudio de la estabilidad del SF en condiciones de un AGP.

El diseño del AGP se basa en la capacidad de aislamiento que presentan algunas formaciones geológicas estables durante millones de años. El diseño del repositorio se fundamenta en el principio multibarrera que consiste en interponer una serie de barreras artificiales (pastilla combustible, vaina, capsula, material de relleno (por ejemplo la barrera de bentonita)) y naturales (la formación geológica) entre el residuo radiactivo de alta actividad (RAA) y la biosfera. De manera que, si se produce la liberación de radionucleidos, estas barreras retardan su llegada a la biosfera y no alterarán el fondo radiológico natural por encima de unos niveles mínimos establecidos, normalmente por el organismo regulador (el CSN en el caso

² En materiales metálicos y aleaciones se dice que la formación de una fase secundaria es pasivadora cuando su solubilidad es inferior a 10^{-5} mol/kg de H_2O

español). La principal función de las barreras de ingeniería es evitar que el agua subterránea alcance el SF. (Astudillo Pastor, 2001; NEA, 2000).

En las últimas décadas números grupos de investigación (Francia, Alemania, Suecia, Finlandia y Estados Unidos) han realizado diferentes estudios con el fin de conocer la estabilidad que tendría el SF en un AGP donde se hubiera producido el fallo de las barreras de ingeniería y por lo tanto, el agua subterránea alcanzara la matriz del combustible irradiado.

Una de las formas de conocer, evaluar y modelar, la estabilidad del SF es el estudio de análogos naturales, en concreto la uraninita. La uraninita, mineral de UO_2 ligeramente oxidado, en su matriz suelen aparecer distintos elementos (Ca, Zr, Th, REE o productos de desintegración como Pb) que quedaron retenidos bien durante su formación o bien como consecuencia de la existencia de reacciones de fisión producidas en medios naturales. Un ejemplo de este último caso, es el mineral localizado en el yacimiento Oklo en Gabon, uno de los más importante los reactores nucleares naturales encontrados. Su estudio ha permitido conocer la estabilidad del UO_2 como matriz y los procesos de alteración que sufrirá durante miles de millones de años el UO_2 en un entorno geológico (oxidación, formación de fases secundarias,...). La reacción de fisión producida hace $2 \cdot 10^9$ años hizo que numerosos productos de fisión quedaran retenidos en la matriz de UO_2 . Los trabajos realizados han permitido evaluar cuales son los mecanismos de migración de los radionucleidos en la uraninita y en el entorno geológico que lo rodea para periodos de tiempo elevados. (Finch and Ewing, 1992; Janeczek and Ewing, 1992; Janeczek et al., 1996) Un ejemplo se muestra en la Figura 8 donde se observa una micrografía obtenida mediante microscopía óptica de campo oscuro (Quiñones et al., 2003) en la que se puede constatar cual es el avance del frente de alteración como consecuencia de la interacción del agua subterránea con el UO_2 .

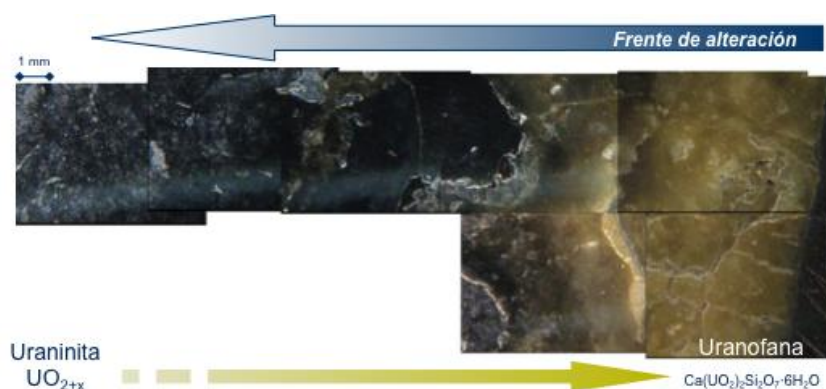


Figura 8 Imagen de la alteración de una Uraninita a Uranofana.
Microscopía óptica de campo oscuro (Quiñones et al., 2003)

Además de los análogos naturales, el estudio de la alteración del UO_2 , matriz del combustible y componente mayoritario del SF, permite predecir el comportamiento de la matriz en un almacén. Los resultados aportados por distintos autores a lo largo de las últimas décadas han demostrado que en UO_2 es muy estable en condiciones reductoras (ver Figura 9), dichas condiciones serán las esperadas en la mayoría de los estudios de seguridad del repositorio realizados (Amme, 2002; de Pablo et al., 2003b; Grambow et al., 2010; Jégou et al., 2005; Ollila, 1990; Oversby, 1999; Quiñones et al., 1998; Shoesmith, 2000b). Pero estas condiciones no se mantendrán siempre en el entorno de la pastilla.

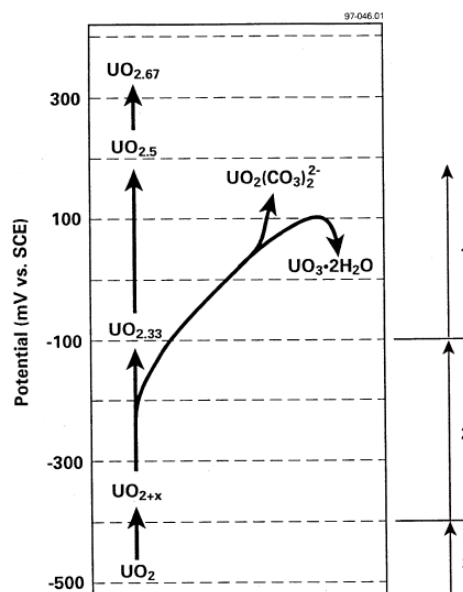


Figura 9. Química/electroquímica de oxidación/disolución del UO_2 (Shoesmith, 2000a; Sunder et al., 1997)

El SF tendrá una carga térmica residual (ver Figura 10) y a su alrededor se generará un campo de radiación ionizante (α , β y γ) procedente de la matriz, debido a las reacciones de desintegración de los radionucleidos generados y contenidos en la pastilla combustible (ver Figura 11). Dichos campos de radiación variaran con el tiempo tanto en su naturaleza como en su intensidad. En los primeros estadios la radiación β y γ será la predominante, disminuyendo hasta en tres órdenes de magnitud a partir de los primeros 1000 años, donde la radiación α pasaría a ser predominante (Christensen, 1998; Christensen and Sunder, 2000; Christensen et al., 1994; Eriksen et al., 1995; Eriksen et al., 2011; Jégou et al., 2005; Jegou et al., 2005; Jegou et al., 2007; Quiñones et al., 1999; Shoesmith, 2000a; Shoesmith and Sunder, 1992). La interacción de la radiación procedente del SF con el agua subterránea producirá la radiolisis del agua y la generación en la interfase pastilla/agua de productos radiolíticos tanto oxidantes como reductores (ver Figura 12). La concentración de estas especies dependerá del tipo de radiación y la dosis depositada en el agua (ENRESA, 2001a; ENRESA, 2003).

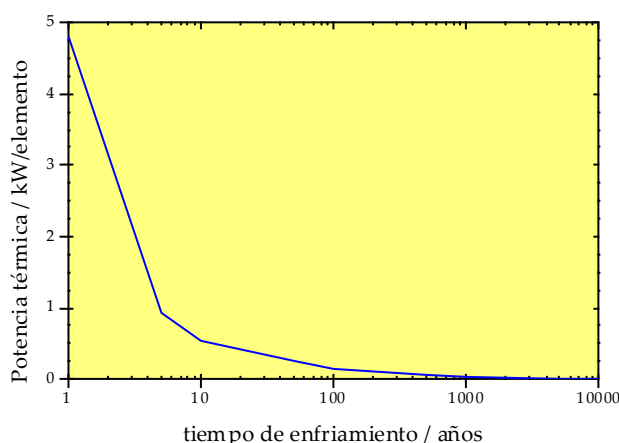


Figura 10. Evolución de la potencia térmica de un combustible PWR (3.3% U^{235} , 33 MWd/kg U)

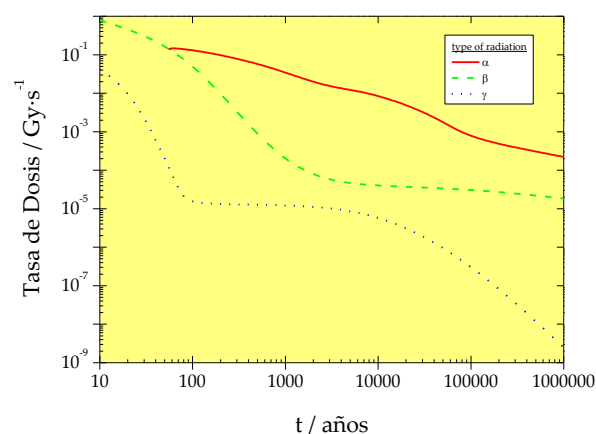


Figura 11. Evolución de la tasa de dosis en la superficie de la pastilla (3.3% U^{235} , 33 MWd/kg U)(Rodríguez Almazán, 2000)

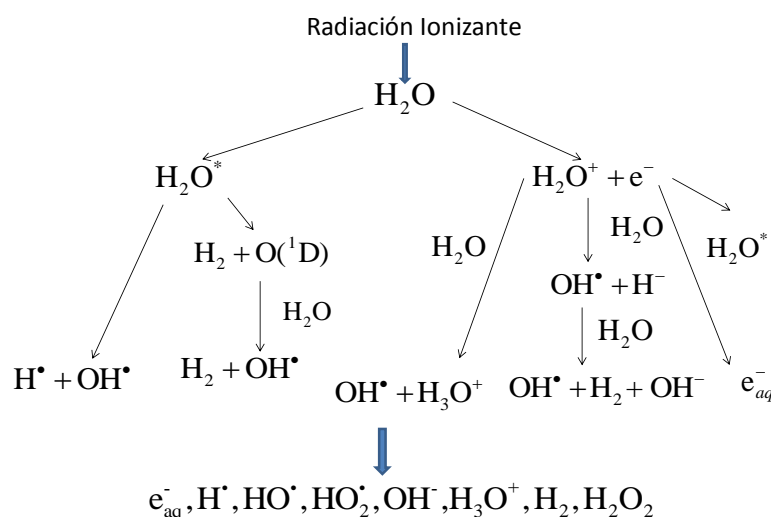


Figura 12. Principales reacciones identificadas en la radiólisis del agua (Le Caër, 2011)

El efecto de la radiación en los estudios de disolución de uranio, ya sea mediante el aporte de emisores como el ^{239}Pu (emisor α), o fuentes externas (que irradian la interfase UO_2/agua) (Christensen and Sunder, 2000; Eriksen et al., 2012; Garisto et al., 2009; Jegou et al., 2005; Muzeau et al., 2009; Quiñones, 2005; Quiñones and Cobos, 2002; Quiñones et al., 2004a; Quiñones et al., 2006; Sattonnay et al., 2001; Sunder et al., 1997) han demostrado que se produce un aumento en la tasa de disolución del UO_2 , de hasta tres órdenes de magnitud cuando los experimentos son realizados con alta dosis de radiación α . Un efecto similar fue observado en los trabajos donde se estudió el efecto de la radiación γ (Christensen and Sunder, 1996; Quiñones and Serrano, 2002; Sunder et al., 1992). Por ejemplo Jegou et al. (Jégou et al., 2005) observaron que la tasa de disolución del UO_2 en combinación con el efecto de la radiación γ en las muestras era mayor cuando los ensayos se realizaban al aire (condiciones oxidantes), que cuando se realizaban en atmósfera inerte, aumentando la tasa de disolución un orden de

magnitud. Otros autores han estudiado el efecto de los productos radiolíticos, añadiendo a las disoluciones de ensayo H_2O_2 . La concentración de dichos ensayos fue la obtenida mediante el uso de modelos radiolíticos (Nielsen et al., 2008), dado que el H_2O_2 es una de las especies oxidantes más importantes formadas en la radiolisis (Amme, 2002; Clarens et al., 2005; Sundin et al., 2013b). En todos los casos la adición produce un aumento de la tasa de disolución y la formación de una zona con una elevada concentración de U(VI) (Cobos et al., 2006) que podría reaccionar con los iones presentes en el agua y precipitar en forma de fases secundarias, salvo en el caso de la presencia de ligandos como CO_3^{2-} , que formará complejos con el U(VI) (ver Tabla I) y por lo tanto evitará que se alcance la concentración de saturación y la precipitación de fases secundarias de U(VI) (Giménez et al., 2005b; Shoesmith, 2000a).

Tabla I. Constantes de equilibrio de formación del sistema U(VI) – CO_3^{2-} a 298 K y I = 0 M (NEA-OECD, 2004).

Reacciones	Log ₁₀ K
$\text{UO}_2^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2\text{CO}_3(\text{aq})$	9.68 ± 0.04
$\text{UO}_2^{2+} + 2\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_2^{2-}$	16.94 ± 0.12
$\text{UO}_2^{2+} + 3\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons \text{UO}_2(\text{CO}_3)_3^{4-}$	21.60 ± 0.05
$3\text{UO}_2^{2+} + 6\text{CO}_3^{2-} \rightleftharpoons (\text{UO}_2)_3(\text{CO}_3)_6^{6-}$	54.0 ± 1.0

2.3 Formación de fases secundarias de U en un AGP

Cómo se explico anteriormente, en la discusión sobre los procesos de alteración del UO_2 en un AGP, dadas las condiciones ambientales, es termodinámicamente posible suponer que en el repositorio se producirá la precipitación de fases secundarias de U (VI) en la superficie de la matriz del SF. Distintos estudios, tanto de alteración del combustible gastado SF como de UO_2 (Grambow et al., 2010; Quiñones et al., 2005; Quiñones et al., 2007) han detectado la formación de fases secundarias. Por ejemplo Wronkiewicz et al. en 1992 y 1996 (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996) expuso el UO_2 a 90 °C “al goteo” con agua subterránea simulada (similar al agua subterránea del área de Yucca Mountain). El análisis de la superficie mostró la formación de óxidos de uranilo hidratados (schoepita, schoepita deshidratada, becquerelita y compregnacita), silicatos de uranilo (Uranophana, boltwoodita, soddyita y sklodowskita). Otros autores han detectado silicatos de uranilo (boltwoodita y Na-boltwoodita) en experimentos integrados que simulan las condiciones del AGP, en la superficie de aleaciones ferrosas (Quiñones et al., 2004b).

A partir de estos trabajos experimentales Wronkiewicz et al. (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996) proponen una secuencia de formación y transformación de las fases desde compuestos menos estables como schoepita y schoepita deshidratada a la formación de minerales muy estables como la boltwoodita (ver Figura 13). Previamente a estos estudios, Wilson (Wilson, 1987) identificó la formación de soddyita y uranophana en ensayos de disolución de combustible con un quemado entre 27 – 30 MWd/kg U. Los ensayos se realizaron con un medio rico en silicatos, de ahí la formación de silicatos de uranilo. La formación de otros tipos de minerales de uranilo también fue estudiada por otros autores, como por ejemplo el caso de la Chernikovita " $\text{H}_2(\text{UO}_2)_2(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ " identificada por Rey et al., en la realización de ensayos de disolución de UO_2 en un medio rico en fosfatos. (Rey et al., 2008).

Este tipo de estudios permiten establecer diagramas de estabilidad de fases de U en función del medio considerado y para condiciones ambientales estándares existentes en un repositorio. En la Figura 14 y la Figura 15 se muestran los modelos propuestos por Finch et al (Finch and Ewing, 2003) para el caso de las condiciones ambientales del repositorio de Yucca Mountain. Es preciso recordar que se trata de un sistema en condiciones oxidantes, es decir existe tendencia termodinámica muy favorable a la formación de fases de U(VI).

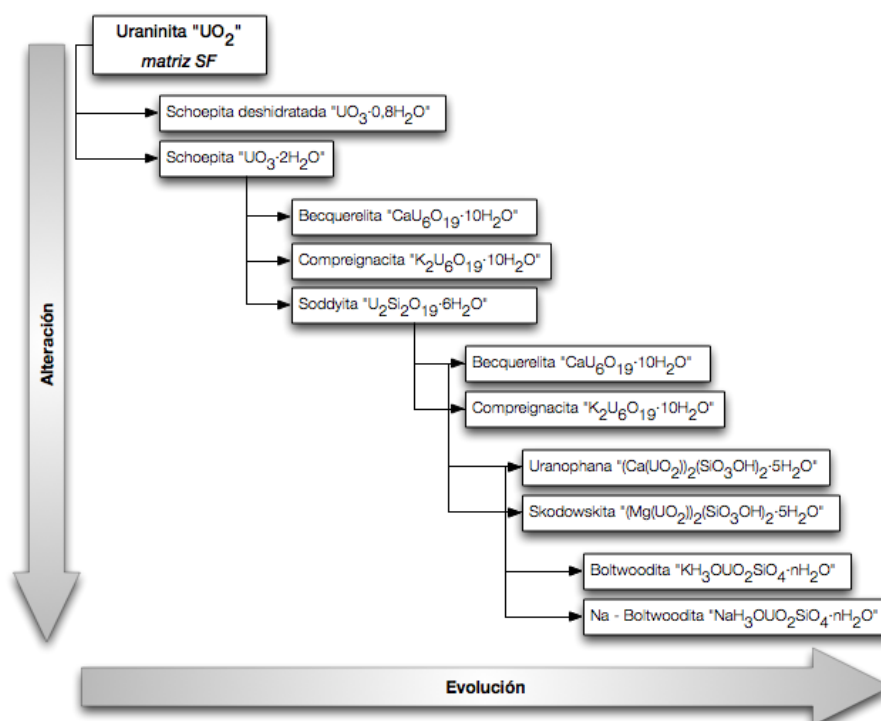


Figura 13. Secuencia de formación y transformación de las fases secundarias observadas en la superficie de UO_2 determinada por Wronkiewicz et al. (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996)

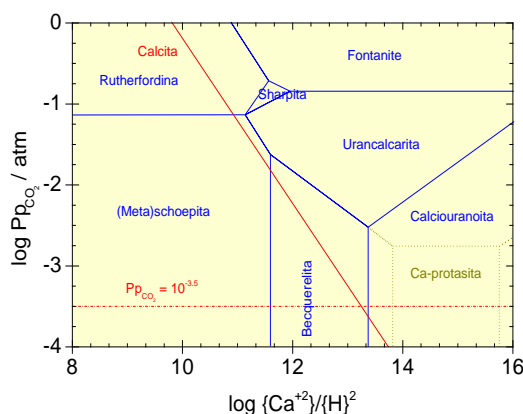


Figura 14. Diagrama de equilibrio de minerales de U en el sistema CO₂-CaO-UO₃-H₂O (Finch and Ewing, 2003)

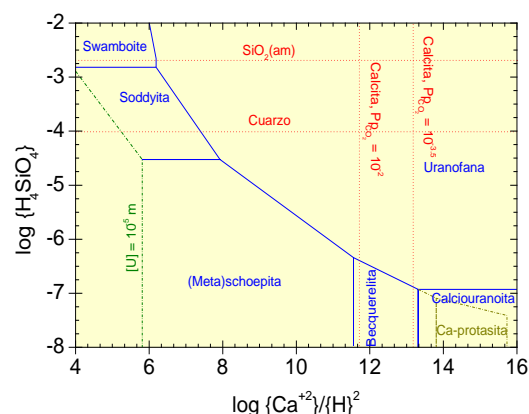


Figura 15. Diagrama de equilibrio de minerales de U en el sistema SiO₂-CaO-UO₃-H₂O (Finch and Ewing, 2003)

La formación de fases secundarias no sólo se producirá en medios ricos en iones, sino que también se ha constatado su formación en ensayos en agua desionizada. En aquellos ensayos de disolución donde se estudiaron la formación de fases secundarias en presencia de campos de radiación se detectó la formación de peróxidos de uranilo - Studtita (UO₄·4H₂O) y Metastudtita (UO₄·2H₂O) - asociados con la generación de H₂O₂ como producto radiolítico (Figura 12) (Amme, 2002; Amme et al., 2005; Clarens, 2004; Clarens et al., 2005; Clarens et al., 2004; Corbel et al., 2006; Jégou et al., 2005; Quiñones et al., 2005; Sattonnay et al., 2001; Sundin et al., 2013a). La formación del peróxido de uranilo también se ha documentado en la disolución del combustible nuclear irradiado y en pastillas dopadas con Pu. McNamara et al. y Hanson et al. (Hanson et al., 2005; McNamara et al., 2004) observaron que en ensayos de lixiviación de un combustible nuclear irradiado con un quemado de 30.2 MWd/kg U con tiempos superiores a 2 años, la schoepita es la única fase secundaria detectada en la superficie a causa de la alteración de UO₂, se transformaba en una mezcla de peróxidos de uranilo tanto studtita como metastudtita. Esta transformación añade un paso intermedio en las transformaciones de las fases secundarias propuesta por Wronkiewicz et al. (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996). La alteración de schoepita e incluso de otros minerales a studtita fue estudiada por Forbes et al. (Forbes et al., 2011) que sugiere que los minerales de uranilo en presencia de de [H₂O₂] suficientemente altas permitirán la transformación a studtita.

La formación de una capa de fase secundaria sobre la superficie del SF podría modificar el proceso de corrosión del SF. Schoesmith, en su revisión documental sobre el proceso de

corrosión del SF en condiciones de un AGP, propuso que la formación de una capa de mineral de U(VI) en la superficie del UO₂ de baja porosidad podría impedir el transporte de oxígeno a la superficie del SF, favoreciendo la formación de unas condiciones menos oxidantes que en la superficie del SF. Además, este depósito podría disminuir el área superficial específica disponible para la corrosión (Giménez et al., 2005a; Shoesmith, 2000a). Estas suposiciones fueron también expuestas en el informe final del proyecto MICADO (Grambow et al., 2010).

El papel de las fases secundarias no se limitaría únicamente a la pasivación de la superficie del SF, además podrían modificar las tasas de liberación de radionúclidos al medio; este proceso de retardo se produciría al quedar los radionucleidos incorporados o retenidos en la estructura cristalina de la fase secundaria (precipitación o coprecipitación de fases, respectivamente). Esta posibilidad fue estudiada por Burns et al., que en sus trabajo proponen diferentes mecanismos por los que se produciría la incorporación de actínidos en la fases de U(VI). Los autores propusieron tres mecanismos de incorporación basándose en la estructura más o menos común que presentan la mayoría de los minerales de uranilo (Burns, 2005; Burns et al., 1996):

- Sustitución del U(VI) con balance de carga necesario en la cadena de uranilos.
- Sustitución de iones distintos al U(VI) ya sea en la cadena de uranilo o en la estructura laminar, además de la substitución de otros inones para conseguir el balance de carga.
- Incorporación en las vacantes existentes, tanto en la cadena de uranilo como en la estructura laminar.

Experimentalmente, Buck et al. demostraron que la liberación de actínidos en concreto “Np”, estaría controlada por la formación de schoepita, debido a la retención en su estructura (Buck et al., 1997). Tras estos interesantes resultados experimentales, se realizaron gran cantidad de estudios sobre la inmovilización del Np(V) en fases secundarias de U (Burns et al., 2004; Burns and Klingensmith, 2006; Douglas et al., 2005a; Douglas et al., 2005b; Friese et al., 2004; Klingensmith and Burns, 2007; Klingensmith et al., 2007; Shuller et al., 2010), debido a su alta movilidad en aguas subterráneas oxidantes y a su alta radiotoxicidad hizo que fuera uno de los radionucleídos más importante a tener en cuenta en los análisis de riesgo del AGP de Yucca Mountain.

Uno de los primeros trabajos fue realizado por Burns et al. (Burns et al., 2004) donde a partir de disoluciones que contenían entre un 10 – 500 ppm Np(V) precipitaron las fases secundarias de U siguientes: metaschoepita, Na-Compreignacita, uranophana y β – (UO₂)(OH)₂.

La caracterización microestructural de las fases precipitadas mostró que la incorporación era prácticamente nula, o de unas pocas ppm en las fases de uranilo hidratadas. Sin embargo, tanto en las fases uranophana como compreignacita se incorporaban cantidades importantes de Np. Estas observaciones son de gran interés para los análisis de riesgos del AGP debido a su implicación el retardo en la movilidad del radionucleido. Con posterioridad, otros autores obtuvieron resultados similares incorporación en silicatos de uranilo y fases de uranio hidratadas con metales ligeros incorporados a su estructura cristalina cuando sintetizaban fases mixtas de silicatos de uranilo y Na - metaschoepia (Klingensmith and Burns, 2007; Klingensmith et al., 2007).

El análisis radioquímico de las fases secundarias detectadas por Hanson et al. (Hanson et al., 2005) reveló que la metastudtita podría retener concentraciones elevadas de productos de fisión (^{90}Sr , ^{137}Cs y ^{99}Tc), mientras que en el caso de los actínidos, como ^{241}Am , ^{237}Np y ^{239}Pu , la concentración retenida es menor (McNamara et al., 2005). Estos resultados fueron reproducidos por otros autores (Douglas et al., 2005a; Friese et al., 2004) pero sintetizando una fase mixta de metastudtita en un medio inicial muy rico en Np.

Como queda demostrado de los trabajos bibliográficos antes mencionados, los efectos observados en la formación de fases secundarias en la superficie del SF, plantea la necesidad de realizar un estudio de la estabilidad de dichas fases secundarias en condiciones ambientales de un AGP. Estos estudios experimentales han permitido, además, realizar otros de solubilidad de estas fases secundarias de U al objeto de conseguir una base de datos, que permita conocer la estabilidad de las fases en un AGP (Gorman - Lewis et al., 2008a; 2004), modelar los datos experimentales y modelar cuál será el comportamiento con independencia de las condiciones ambientales que se consideren.

2.3.1 Estabilidad de las fases secundarias frente a la radiación

La presencia de campos de radiación ionizante tanto externa, como la procedente de los posibles iones incorporados en la estructura tendrá un efecto en la propia estructura de la fase secundaria precipitada en la superficie del SF. La alta energía absorbida debida a la ionización y excitación electrónica causada por la desintegración α y β , produciría un importante calentamiento del material (Hedin, 1997). Para estudiar estos efectos en las fases secundarias existen distintas aproximaciones en la bibliografía (Deditius et al., 2009; Ewing et al., 2000; Lian et al., 2009; Rey et al., 2009b; Sureda et al., 2011; Utsunomiya et al., 2003a) en las que se estudió el efecto tanto de la radiación α (mediante la irradiación con iones), como la radiación β (mediante la irradiación con e^-). Por ejemplo, en los trabajos realizados con silicatos de uranilo

(Sureda et al., 2011; Utsunomiya et al., 2003a) se observa que cuando la dosis recibida alcanza un determinado nivel induce a la amorfización de la fases de U irradiadas. En el caso de los estudios de irradiación de uranophana, sklodowskita y uranophana donde se sustituyó Ca por Sr y Eu, la irradiación se modeló, calculando el efecto del haz del e^- del microscopio electrónico de transmisión sobre la muestra, la transición observada de cristalino a amorfo se produce a dosis totales adsorbidas “bajas”, ya que cuando las dosis absorbidas son mayores se produce la recristalización, es decir, nucleación y crecimiento de nuevos cristales. Las dosis adsorbidas necesarias para la amorfización en las cuatro fases minerales sometidas a estudio fue del mismo orden de magnitud ($D_c \approx 10^{10}$ Gy). Este valor de dosis es ligeramente superior al que se podría producirse por la dosis β generada en por el SF en los primeros cientos de años de la descarga del reactor ($10^7 - 10^8$ Gy) (Utsunomiya et al., 2003a).

El efecto de los campos de radiación α en fases de U sintetizadas ha sido estudiado por Utsunomiya et al y Lian et al. (Lian et al., 2009; Utsunomiya and Ewing, 2006). En estos trabajos las muestras fueron irradiadas con Kr^{2+} de 1 MeV, los resultados obtenidos demostraron que los carbonatos de uranilo presentan una elevada inestabilidad frente a una mínima irradiación con e^- . Se observó, que la mayoría de las fases se descomponen y forman nanocristales de UO_2 cuando se le someten a campos de irradiación de $\approx 10^{13} - 10^{14}$ ion/cm² (0.006 – 0.2 dpa). A partir de estos trabajos Utsunomiya et al. proponen una secuencia en la formación de los nanocristales de UO_2 : (i) descomposición de U(VI), desplazamiento en cascada creado por el flujo de iones. (ii) nucleación rápida de cristales de UO_2 (Utsunomiya and Ewing, 2006).

2.4 Peróxidos de uranilo

En este apartado se presenta una revisión del estado del arte en relación con los estudios realizados hasta la fecha tanto de caracterización, síntesis y lixiviación de peróxidos de uranilo, que son las fases en la que se centra este trabajo experimental.

La studdtita ($UO_2 \cdot 4H_2O$) y metastuddtita ($UO_4 \cdot 2H_2O$) son los únicos peróxidos minerales conocidos (Kubatko et al., 2003). La fase studdtita fue identificada erróneamente en un primer momento como carbonato de uranilo hidratado, tras su localización en el depósito de Menzenschwand (Alemania), se definió correctamente como peróxido de uranilo hidratado. El mineral se presenta en forma de agregados formados por una estructura fibrosa radial con agujas extendidas en dirección [001], con una longitud media de 0.5 mm y un espesor de 10 μ m (Walenta, 1974). El análisis termico mostró que el calentamiento por encima de 50 - 60°C, producía la deshidratación irreversible a una nueva fase denominada metastuddtita (Sato, 1961;

Walenta, 1974). Este mineral fue encontrado en el yacimiento de Shinkilobwe (Rep. Democrática del Congo), estaba formado por un conjunto de fibras amarillo pálido (Deliens and Piret, 1983).

2.4.1 Estructura cristalina

Si se consulta cualquier base de datos de XRD correspondientes a esta fase se constata que la ficha de difracción de rayos X correspondiente fue determinada en 1974 para la studtita y en 1983 para la metastudtita (Deliens and Piret, 1983; Walenta, 1974). La estructura cristalina de la studtita, fue determinada en 2003 por Burns and Hughes (Burns and Hughes, 2003). La estructura contiene $U(VI)$, O^{2-} , H_2O y $(O_2)^{2-}$ grupo peróxido, la formula estructural será $[(UO_2)(O_2)(H_2O)_2](H_2O)_2$.

La estructura de la studtita está compuesta por un único U^{+6} , en forma de una cadena distorsionada de bipirámides hexagonales de uranilo con agua intersticial (Figura 16 y Figura 17). Los 6 enlaces ecuatoriales incluyen 2 H_2O y 2 grupos peróxidos $(O_2)^{2-}$ simétricos. Los peróxidos ecuatoriales son los que polimerizan el uranilo en cadenas paralelas en dirección $[001]$, donde la unión fuerte entre U^{+6} y O^{2-} forma un fuerte complejo lineal. La cadena de uranilos se encuentra débilmente unida por puentes de hidrogeno vía el agua intersticial (Shuller, 2010).

En el caso de la estructura cristalina de la metastudtita (Figura 18) es similar a la studtita. Formada por una cadena de uranilos prolongada a lo largo del eje “a”, donde el uranilo forma una bipirámide hexagonal con dos enlaces axiales cortos y en los ecuatoriales su longitud dependerá de si el enlace es con un grupo peróxido o con el agua.(Weck et al., 2012).

Tabla II. Parámetros de la celda unidad para studtita y metastudtita(Burns and Hughes, 2003; Shuller et al., 2010; Weck et al., 2012)

	Studtita (Burns y Hughes, 2003)	Studtita (Shuller et al, 2010)	Metastudtita(Weck et al, 2012)
a(Å)	14.068(6)	13.96	6.75
b(Å)	6.721(3)	6.88	8.72
c(Å)	8.428(4)	8.53	8.45
β (°)	123.356(6)	122.55	--
V(Å ³)	665.7(3)	689.88	497.4
Grupo espacial	C2/c	C2/c	Pnma

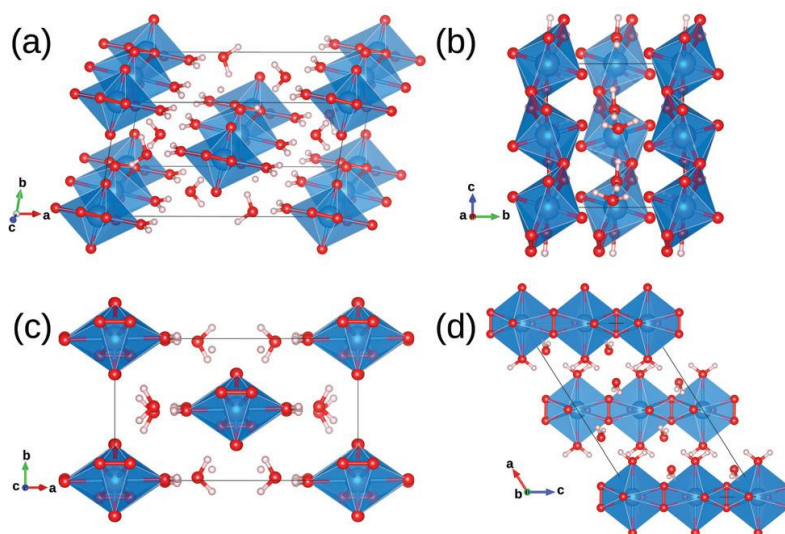


Figura 16. Estructura cristalina de la studtita: (a) vista de empaquetamiento de cadenas de uranilo, (b) [100], (c) [001] y (d) [010]. (U - azul, O - rojo, H - Blanco) (Weck et al., 2012)

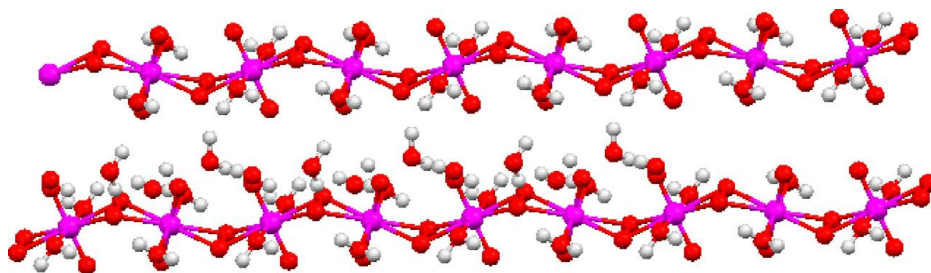


Figura 17. Estructura cristalina de la studtita, cadena infinita de uranilo. (Rojo: O, Rosa: U, Blanco: H) (Baker, 2014; Burns and Hughes, 2003)

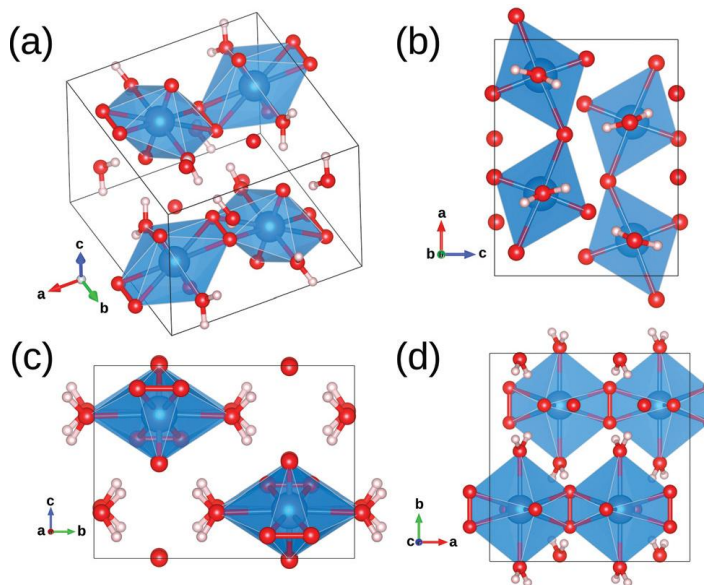


Figura 18. Estructura cristalina de la metastudtita, (a) cadena de empaquetamiento; vista en las direcciones: (b) [010]; (c) [100]; (d) [001] (U - azul, O - rojo, H - blanco) (Weck et al., 2012)

2.4.2 Estabilidad de la studtita en condiciones de AGP

En apartados anteriores se discutió que en el caso del diseño conceptual del AGP español ((ENRESA, 1997; ENRESA, 2001b)) se considera que inicialmente las condiciones ambientales son reductoras, pero la presencia de los elementos combustibles se produce un incremento de la temperatura y una modificación de las condiciones redox (de reductoras a oxidantes), como consecuencia de la existencia de campos de radiación ionizante, producidos por la desintegración radiactiva de los elementos contenidos en el SF. Dados los objetivos iniciales de este trabajo de investigación, es necesario realizar una revisión del estado del arte en el conocimiento de la influencia de la temperatura y los campos de radiación ionizante en la estabilidad de la studtita.

2.4.2.1 Estabilidad térmica de la studtita en condiciones de AGP

Existen gran cantidad de trabajos publicados en los que se evalúa mediante análisis térmico la estabilidad de la fase studtita; además de conocer el proceso de descomposición y transformación. En la Tabla III se presenta una revisión de las transformaciones experimentales observadas, las temperaturas y el autor. Cómo resumen se puede decir que la studtita se descompone a temperaturas bajas perdiendo el agua de hidratación interlamilar y transformándose a metastudtita cuando la temperatura es superior a 60 °C. Según estos estudios cuando las temperaturas superan estos valores, la metastudtita se transforma en una fase de tipo amorfa tipo “ $UO_3 \cdot nH_2O$ ” que, a su vez, se descompone a U_3O_8 al perder el agua (Rey et al., 2009a; Sato, 1961).

Tabla III. Transformaciones térmicas descritas por diferentes autores (Rey et al., 2009a; Sato, 1961)

Transformaciones térmicas		Autor y técnica
Studtita sintética	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{100^\circ C} UO_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{220^\circ C} UO_x \xrightarrow{485^\circ C} \alpha-UO_3 \xrightarrow{580^\circ C} U_3O_8$ $3 < x < 3.5$	Sato - TG/DRX/IR
	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \rightarrow UO_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{300^\circ C} UO_3 \cdot 0.5H_2O \xrightarrow{485^\circ C} UO_{3(am)} \rightarrow UO_{2.9}$ $\xrightarrow{520^\circ C} \gamma-UO_3 \xrightarrow{580^\circ C} U_3O_8$	Cordfunke - TG/DTA
	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{100-150^\circ C} UO_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{150-300^\circ C} UO_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{450^\circ C} UO_3 \xrightarrow{580^\circ C} U_3O_8$	Rocchiccioli - TG/DTA/IR
	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{100-150^\circ C} UO_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{230^\circ C} UO_3 / UO_3 \cdot xH_2O \xrightarrow{580^\circ C} U_3O_8$	Rey - TG/DRX/DSC
Studtita natural	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{60^\circ C} UO_2O_2 \cdot 2H_2O$	Walenta -DRX
	$UO_2O_2 \cdot 4H_2O \xrightarrow{145^\circ C} UO_2O_2 \cdot 2H_2O \xrightarrow{300^\circ C} UO_3 \cdot xH_2O \rightarrow UO_3 \rightarrow \alpha-UO_{2.89} \rightarrow UO_{2.67}$	Cejka - DRX/TG/IR

2.4.2.2 Estabilidad de la studtita frente a la radiación en condiciones de AGP

Cómo ya se explicó en el capítulo anterior, la estabilidad de las fases secundaria frente a la radiación es importante para conocer la estabilidad en el repositorio y, por ende, su efecto protector.

Joan de Pablo et al. (de Pablo et al., 2003a) estudiaron el proceso de precipitación de la studtita en medio $U - H_2O_2 - H_2O$, determinando un valor de velocidad de precipitación de dicha fase de $8 \cdot 10^{-10} - 3.2 \cdot 10^{-10} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. Siguiendo con los estudios de esta fase en dicho grupo de investigación, estudiaron el efecto de la radiación β en fases sintéticas de studtita y metastudtita irradiando con un microscopio electrónico de transmisión. Los resultados mostraron que la estabilidad de la studtita y metastudtita frente a la radiación era menor que en otras fases de U; por ejemplo la dosis total absorbida necesaria para la amorfización de cualquiera de las fases es 3 órdenes de magnitud menor que para la schoepita natural y 4 órdenes de magnitud para fases de U, como la boltwoodita natural. Los autores atribuyen la baja dosis necesaria para la amorfización a la debilidad de los enlaces que forman su estructura. Al igual que ocurría con otras fases de U se observa que para dosis absorbidas “altas” la formación de nanocristales de UO_2 (en el caso de este autor el valor es de $1.21 \cdot 10^{11} \text{ Gy}$). (Rey et al., 2009b)

2.4.3 Retención de radionucleidos en las fases secundarias de U

Uno de los primeros trabajos que demostró la capacidad de retención de radionucleidos en los peróxidos de uranilo fue el realizado por McNamara et al., que mediante análisis radioquímico de los precipitados formados en los ensayos de lixiviación con combustible gastado identificó la presencia de radionucleidos en las fases secundarias formadas (McNamara et al., 2005). Con el objetivo de contrastar los resultados Douglas et al. realizaron el estudio de precipitación de metaschoepita en una disolución con [Np] y su posterior transformación a studtita al añadir H_2O_2 . Los resultados demostraron que la mayoría del Np quedaba en el lixivante (disolución); sin embargo, el análisis químico posterior de la fase precipitada reveló que la studtita contenía $6500 \mu\text{g Np/g studtita}$. El trabajo también estudió la solubilidad de la fase con Np, como conclusiones el autor dedujo que era posible que la studtita no controlara la movilidad del Np y sugiere la necesidad de concretar la forma de retención del Np en la estructura de la studtita. En esta línea Shuller et al. realizaron una evaluación por medio del “Quantum – mechanical program” de la incorporación de Np, sustituyendo el U por Np, en la studtita sus resultados confirmaron que la incorporación de Np^{+6} era perfectamente posible, sin

embargo, la incorporación de Np^{+5} o Np^{+4} no estaría energéticamente favorecida por lo que esta sería muy poco probable.

Desde el punto de vista del control de la movilidad Giménez et al. realizaron una serie de trabajos en los que se estudió la posibilidad de incorporación de en la studtita de productos de fisión como el Sr, Ce y Se(VI). Para ello lixiviaron polvo de studtita en una disolución que contenía una concentración inicial igual para cada radionúclido estudiado de $10^{-6} \text{ mol}\cdot\text{dm}^{-3}$ a diferentes pH. Los resultados mostraron que la adsorción de Cs y Sr aumentaba con el pH hasta adsorberse 60 y 100 % respectivamente de la concentración inicial, sin embargo la Se era mayor a pH ácidos. Los autores explicaron el proceso debido a que a pH básicos la studtita presenta una carga superficial negativa los que favorece la adsorción de los iones Ce^{+} y Sr^{2+} . Por el contrario el Se, se presenta negativa como HSeO_4^{-} por lo que su absorción se verá favorecida cuando el sólido presente una carga superficial positiva (de Pablo et al., 2003a; Giménez et al., 2010; Gimenez et al., 2009; Sureda et al., 2010).

2.5 Caracterización del área superficial de las fases sólidas

Debido a la importancia del área superficial específica de un material en su comportamiento frente a la corrosión, será imprescindible conocer la superficie del material y su evolución para poder extrapolar, los resultados obtenidos, al comportamiento que podría tener el material, en concreto la fase studtita que se podría formar en la superficie del combustible nuclear irradiado, en condiciones de almacén, ya sea definitivo o temporal (Iglesias, 2008; Iglesias, 2009). Algunos materiales presentan superficies de contacto entre el material y el lixiviante mucho mayores que su área geométrica; este incremento en el área superficial se debe a la presencia de defectos superficiales (fracturas, grietas, tamaño de grano, porosidad, etc.) (White and Peterson, 1990).

El área superficial de un sólido de una masa determinada está inversamente relacionada con el tamaño de las partículas constituyentes. En la práctica, partículas de un polvo fino "*partículas primarias*" se unirán unas con otras de manera más o menos firme debido a la acción de las fuerzas superficiales formando "*partículas secundarias*". Si las uniones entre partículas vecinas son débiles, se podrán romper fácilmente estos se denominan "*agregados*". Si a estas partículas se aplica temperatura o presión se formaran los llamados "*aglomerados*". Los huecos entre las partículas primarias que forman las partículas secundarias, junto con el espacio entre una partícula secundaria y sus vecinos constituyen un sistema de poroso donde los poros individuales tienden a unirse, el tamaño y la forma de los poros estarán relacionados con la

distribución de tamaño las partículas, su forma y el empaquetamiento de las mismas (ver Figura 19 y Figura 20). (Gregg and Sing, 1982)

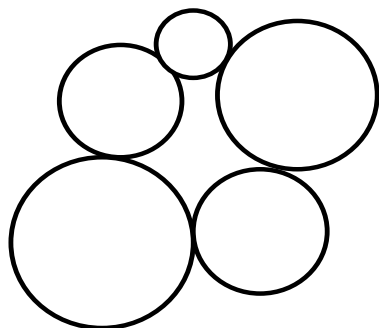


Figura 19. Poros formados en agregados de partículas esféricas.

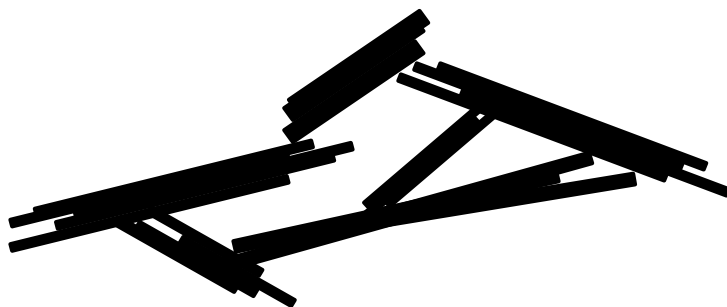


Figura 20. Poros formados en agregados de partículas planas.

La porosidad (sistema de poros) de un sólido se puede clasificar en diferentes tipos; por ejemplo, los poros individuales pueden variar en tamaño y forma en el interior de un sólido y entre un sólido y otro., o bien, los poros se clasifican pueden en función de su tamaño cómo:

- *Microporos*, defectos existentes en la superficie de un material con una profundidad de pocos nm. ($> 2\text{nm}$).
- *Mesoporos*, defectos cuya profundidad es de pocas decenas de nm ($2 - 50\text{ nm}$), la capilaridad y la condensación comienzan a aparecer en este tipo de poro. Presentan una isoterma de absorción característica.
- *Macroporos*, tamaño mayor a 50 nm . Es difícil determinar este tipo de porosidad con una isoterma.

El estudio de los materiales mediante la absorción de N_2 permite además de determinar el valor de SSA obtener la isoterma de absorción de cada sólido. Este último parámetro proporciona información sobre la estructura porosa presente en el sólido estudiado. En la Figura 21, se representan los distintos tipos de isoterma de absorción según la clasificación de Braunauer, Deming y Teller (Allen, 1981; Gregg and Sing, 1982; Iglesias, 2008):

- Tipo I (Isoterma de Langmuir): Se caracteriza por un crecimiento inicial muy rápido de la cantidad de adsorbente a bajas presiones seguido por una región plana. Este tipo es característica de una estructura microporosa. El relleno del microporo limita la cantidad absorbida por el material.

- Tipo II: Representa la absorción de muchos materiales pulverulentos no porosos o mesoporosos. Se produce absorción multicapa para sustratos heterogéneos. Aunque coexisten numerosas capas, la monocapa se completa en el punto B.
- Tipo III: Isotherma característica de materiales donde la interacción entre adsorbato y adsorbente es débil.
- Tipo IV: Este tipo de isothermas presenta un ciclo de histéresis debido a fenómenos de capilaridad, característica de sólidos mesoporosos. El ciclo de histéresis puede emplearse para evaluar la distribución del tamaño de poro. Cuando se reduce la presión por debajo de su valor de saturación, las moléculas de gas condensadas en las cavidades capilares de los adsorbentes no se evaporan tan rápido como lo harían del líquido contenedor, debido a la reducción de la presión de vapor de los meniscos cóncavos formados por el líquido condensado en los poros.
- Tipo V: Isotherma similar al Tipo IV salvo que la interacción entre adsorbato - adsorbente es débil.
- Tipo VI: Isotherma de absorción multicapa de moléculas de gas noble en un sustrato uniforme.

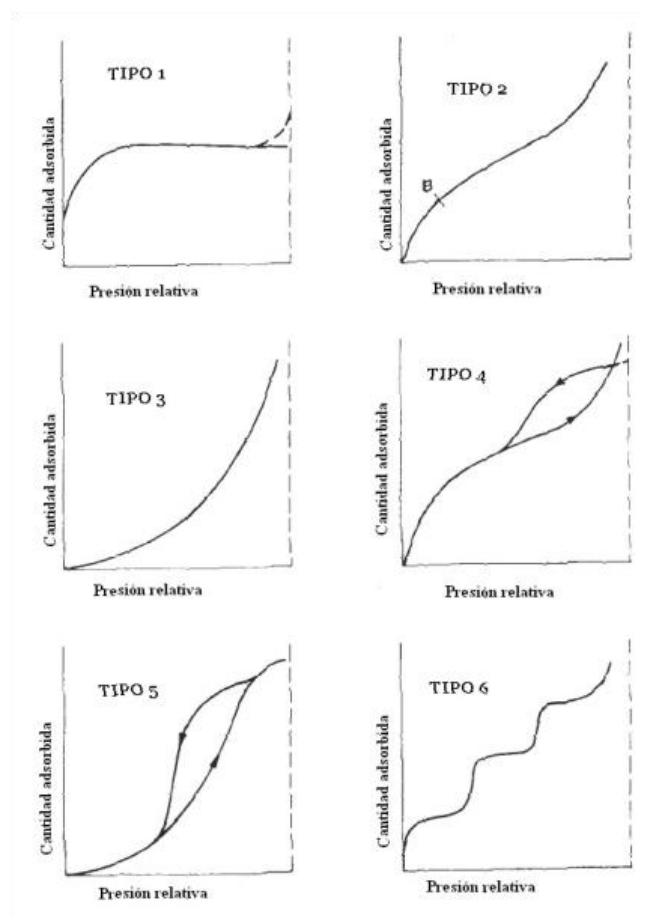


Figura 21. Tipos de isothermas de absorción (cantidad absorbida frente a presión relativa) (Gregg and Sing, 1982)

2.5.1 Determinación del tamaño de poro

El estudio de la estructura porosa de un material mesoporo está estrechamente conectado con la interpretación de la isoterma Tipo IV. La *ecuación de Kelvin* <1> describe la adsorción de

un gas en un sólido poroso, principalmente mesoporoso donde el factor principal es la condensación.

$$\ln \frac{p}{p^o} = \frac{-2\gamma_L V_L}{R \cdot T} \frac{1}{r_m} \quad <1>$$

Donde

- P/P_0 es la presión relativa del vapor en equilibrio
- r_m es el radio de curvatura del menisco
- γ_L es la tensión superficial del líquido absorbido ($8.72 \cdot 10^{-3} \text{ N} \cdot \text{m}^{-2}$)
- V_L es el volumen molar del líquido absorbido ($34.68 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$)

El volumen de poro y la distribución de poro superficial estarán determinados por la isoterma de adsorción. Si la cantidad de gas adsorbido en la superficie externa es pequeña comparada con la cantidad absorbida en los poros, el volumen total de poro es el volumen condensado absorbido a la presión de saturación.

Como se explico anteriormente el ciclo de histéresis se produce por la condensación en capilares de forma irregular (Figura 22) regido por la *Ecuación de Kelvin*. Boer (Allen, 1981) clasificó los materiales mesoporosos en 5 tipos de ciclo de histéresis según su porosidad presente.

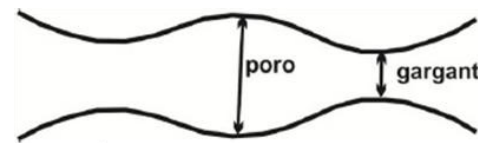


Figura 22. Capilar de diámetro variable

- Tipo A. Las ramas de absorción y desorción se encuentran en valores de presión relativas intermedias. Los tipos de capilares que se incluyen en este tipo de ciclos de histéresis son: capilares tubulares abiertos a ambos lados, pueden presentar con algunas partes ligeramente ensanchadas, o dos dimensiones principales diferentes, cuellos de botella, estrechamientos, etc.
- Tipo B. La rama de adsorción se eleva hasta altas presiones, en cambio la rama de desorción termina en presiones intermedia. Los poros o capilares presentes son abiertos en forma de ranura con paredes paralelas y cuerpos anchos y cuellos estrechos.
- Tipo C. La rama de adsorción es escalonada a presiones relativas intermedias la rama de desorción es una pendiente. Característico de una distribución heterogénea. Alguna de las formas presentes serian: Capilares cónicos, o en forma de cuña con alguno de los lados cerrados.

- Tipo D. La rama de adsorción es escalonada a presión de saturación la rama de desorción es una pendiente. El bucle de histéresis se produce por un anclaje heterogéneo de capilares con cuerpos anchos con una cuellos estrechos, pueden tener forma de cuña y ambos lados abiertos
- Tipo E. La adsorción se produce en forma de pendiente, mientras que la rama de desorción se produce de manera escalonada a presiones relativas intermedias. Se produce por la unión de capilares observados en el Tipo A.

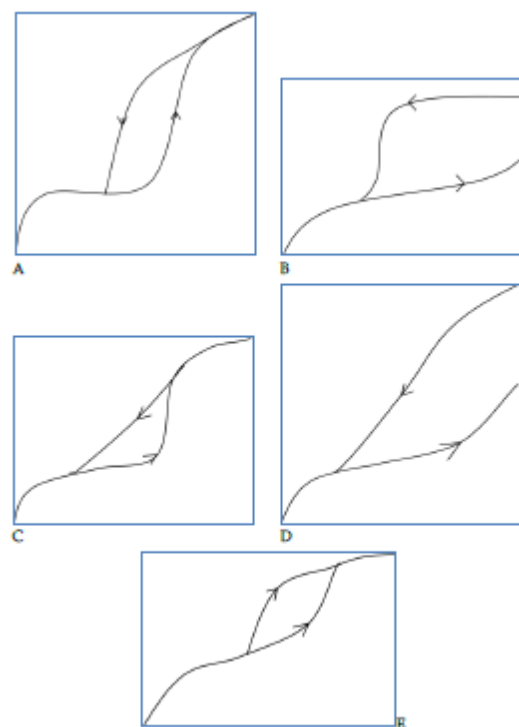


Figura 23. Tipos de isotermas de absorción (cantidad absorbida frente a presión relativa) (Gregg and Sing, 1982)

Durante el proceso de absorción se va a formar una película de condensado que rodeará el poro, el espesor de dicha película (t) es necesario incluirlo en el cálculo del radio de poro (r_p). Por lo que el radio de poro vendrá descrito por la siguiente expresión.

$$r_c = r_p - t \quad \langle 2 \rangle$$

El espesor de la película condensada se podría estimar a través de la relación empírica $\langle 2 \rangle$ que representa la *curva-t* (curva en donde se representa el espesor de película absorbida como función de la presión relativa).

$$\log x = 0.034 - 13.99 / t^2 \quad \langle 3 \rangle$$

2.5.1.1 Determinación de la distribución de tamaño de poro en sólidos mesoporosos

Esta técnica se aplica normalmente en la rama de la isoterma de desorción en donde los poros están completamente rellenos. Una ligera disminución de la presión dará como resultado la desorción de una cantidad medible de gas. Este volumen será v_1 , para una caída en la presión

de P_1 a P_2 y se supone que están vacíos todos los poros con radios kelvin mayor que r_{k2} . La ecuación <1> se escribirá como:

$$\begin{aligned}\ln \frac{p_1}{p^o} &= \frac{-2\gamma_L V_L}{R \cdot T} \frac{1}{r_{k1}} \\ \ln \frac{p_2}{p^o} &= \frac{-2\gamma_L V_L}{R \cdot T} \frac{1}{r_{k2}}\end{aligned}\quad <4>$$

Si el volumen de gas desorbido se reduce a cm^3/g de adsorbato a STP (Δv_c), el volumen de condensado se expresará como:

$$\Delta v_c = \frac{M \Delta v}{\rho V_L} \quad <5>$$

Para el nitrógeno líquido la relación será: $\Delta v_c = 1.547 \cdot 10^{-3} \Delta v$ (Allen, 1981)

2.5.1.2 Método modelless

Este método parte de las siguientes hipótesis: La forma de los poros de los materiales en la mayoría de los casos se desconoce y es muy poco probable que su forma sea uniforme. Por esto el método no presupone un determinado tipo de porosidad y el análisis se realiza con los datos obtenidos del ciclo de histéresis de la isoterma. El volumen de poro y la distribución de superficie de poro serán determinadas como una función del radio hidráulico (r_H), que se define cómo la relación del volumen de poro con el radio de poro:

$$r_H = \frac{v_p}{S_p} = \frac{\gamma V_L \cos \theta}{RT \ln \frac{p}{p_o}} \quad <6>$$

La distribución acumulativa del tamaño de poro por una superficie consta de una representación de S_p frente r_H donde S_p se obtiene de la ecuación:

$$\frac{dv_c}{dS} = \frac{-V_L \gamma_L \cos \theta}{RT \ln(P / P_0)} \quad <7>$$

$$S_p = -\frac{RT}{\gamma V_L \cos \theta} \int \ln x \cdot dv_c \quad <8>$$

Los límites de integración serán las presiones relativas donde comienza y finaliza el ciclo de histéresis:

Para el N₂ la ecuación <8> se escribiría cómo:

$$S_p = -\frac{8.314 \cdot 78.2.303}{8.72 \cdot 10^3 \cdot 34.68 \cdot 10^{-6}} \int \log x \cdot dv_c = -4.939 \cdot 10^9 \int \log x \cdot dv_c \quad <9>$$

Aplicando la ecuación <5> a la ecuación <9>:

$$S_p = 7.64 \int \log x \cdot dv \quad <10>$$

El volumen condensado desorbido del poro está relacionado con la superficie de poro a través de la siguiente ecuación:

$$S_p = \frac{2\Delta v_c}{r_K} \quad <11>$$

El valor de área superficial específica (SSA, siglas que se corresponden con su acrónimo en inglés, Specific Surface Area) es una característica propia de los materiales y se puede definir como la superficie total de un sólido expuesta a un medio.

2.6 Coprecipitación de radionucleidos en fases secundarias de U

Una vez que se haya producido el fallo por colapso de las barreras existentes en el AGP y que el agua subterránea haya comenzado a corroer la matriz del SF y como consecuencia la liberación de los radionucleidos contenidos en el, uno de los procesos clave que podría controlar la migración de los radionucleidos hacia la biosfera será la precipitación de fases puras o la coprecipitación de radionucleidos en fases secundarias o minerales en el entorno de las barreras de ingeniería que rodearán un cualquier AGP. A continuación, se revisaran de una manera breve los procesos de coprecipitación³ y formación de soluciones sólidas, dado que se utilizaran para la discusión de los resultados experimentales que se presentan en este trabajo de investigación.

³ Proceso que produce la disminución de un elemento en disolución con una concentración inicial inferior a la de solubilidad, como consecuencia de la precipitación de una fase de un elemento mayoritario en disolución.

2.6.1 Retención de elementos traza

El control y la retención de elementos traza de una disolución (por ejemplo, los radionucleidos liberados del SF) puede producirse mediante distintos mecanismos o procesos, que se describen a continuación.

Los procesos se suelen dividir en dos grupos: i) aquellos en los que es necesario un sólido, previamente precipitado que en adelante se agruparan con el nombre genérico de sorpción o ii) en los que se produce la precipitación de un sólido y un proceso de incorporación simultaneo del elemento traza.

En la Tabla IV se recopilan los tipos de procesos de incorporación y su definición. Como se puede observar en esta tabla, los procesos precursores para la formación de soluciones sólidas son absorción, precipitación en superficie y coprecipitación.

Tabla IV. Clasificación y definición de los procesos de incorporación de elementos traza en un mineral.(Curti, 1997)

Sorpción (proceso reversible)	Absorción específica (complejación en superficie)	Absorción de especies en solución en la superficie de a través de la formación de enlaces covalentes
	Intercambio iónico	Retención de iones en la superficie del mineral mediante el intercambio con los previamente absorbidos
	Adsorción física	La retención de especies en la superficie del mineral se produce mediante fuerzas de Van der Waals
Coprecipitación (Retención de iones que no forman parte del sólido en un material de composición estequiometrica)	Precipitación en la superficie	Precipitación sobre la superficie de un sólido en el que existía previamente formado una superficie de precipitación
	Sustitución isomórfica (solución-sólida)	La incorporación de iones en la red cristalina ocupando puestos que normalmente ocuparían los iones que forman el sólido.
	Incorporación en los defectos cristalinos	Incorporación de iones o moléculas en los defectos cristalinos del sólido (vacantes, dislocaciones, etc.)
	Incorporación no uniforme	Incorporación de partículas discretas durante el crecimiento de los cristales o la recristalización de los mismos

2.6.2 Análisis empírico del proceso del proceso de coprecipitación

En aquellos casos en que se suponga que se ha producido un proceso de coprecipitación, es necesario definir la relación de un elemento presente entre dos fases diferentes, este fenómeno se caracteriza mediante la razón de distribución " R_d ", que establece una relación

entre la concentración del elemento en cada fase (fracciones molares). Dicha razón puede aplicarse tanto en situaciones de equilibrio como de no equilibrio.

En el caso de situaciones de equilibrio se llama constante de distribución “ k_D ”. Se utiliza en sistemas en los que se quiere relacionar soluciones (B, C)_L se utiliza el coeficiente de distribución D , que relaciona las fracciones molares de BL y CL χ_B/χ_C .

Los modelos desarrollados para el cálculo del coeficiente de distribución se basan en si el mineral presenta una coprecipitación homogénea o no, es decir, si hay una distribución homogénea de elementos traza, o si esta es heterogénea, es decir, los elementos traza se acumulan en zonas determinadas de sólido.

Doerner y Hoskins (1925) a partir de sus experimentos dedujeron que la relación molar entre los dos elementos, el elemento traza y el elemento mayoritario en la superficie del sólido era proporcional a la relación molar en disolución, de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$\frac{\{T\}_{interfase}}{\{C\}_{interfase}} = \lambda \frac{[T]}{[C]} \quad <12>$$

Donde $\{ \}_{interfase}$ corresponde a la concentración en la superficie del sólido, $[\]$ concentración total en la disolución, T elemento traza, C elemento mayoritario y λ factor de proporcionalidad.

El factor de proporcionalidad “ λ ” se denomina coeficiente heterogéneo de distribución. La calificación de heterogéneo se debe a que el cristal no se encuentra en equilibrio con la disolución (lixiviante). Cuando la composición del sólido no es homogénea, sólo la superficie del sólido que está en contacto con la disolución se comportaría según la ec. <12>. Esta ecuación es aplicable en la mayoría de los sólidos precipitados a baja temperatura, ambientes geológicos y es apropiada para el estudio de proceso de coprecipitación relacionado con estudios de seguridad para el almacenamiento de residuos. Se han publicado trabajos más recientes, todos desarrollando la ecuación definida por Doerner y Hoskins (1925). (Curti, 1997; NEA-OECD, 2007) y sus referencias.

El coeficiente homogéneo de distribución, se define para cuando todo el sólido está en equilibrio no solo la superficie. El sólido precipita como un sólido impuro donde la impureza corresponde al elemento traza y su distribución será homogénea. Además la concentración del elemento traza con la relación de concentraciones en disolución la ecuación <12>

$$\frac{\{T\}_{en\ sólido}}{\{C\}_{en\ sólido}} = D \frac{[T]}{[C]} \quad <13>$$

donde, D es el coeficiente homogéneo de distribución. Cuando se produce la coprecipitación homogénea se observa que la formación de cristales uniformes, la concentración de elementos traza será dependiente del tiempo. Esta ecuación raramente se aplica a sistema de baja temperatura.

A partir de la definición del coeficiente de distribución definido en las ecuaciones <12> y <13>, se pueden derivar las reglas siguientes, para comprender cualitativamente el sentido del coeficiente de distribución.

- $\lambda, D > 1$; el elemento traza está en mayor proporción el sólido que en el líquido.
- $\lambda, D < 1$; La concentración del elemento traza es inferior en el sólido que en el líquido,
- $\lambda, D = 1$; La concentración de elemento traza en el sólido y en el líquido es la misma.

Debido a la dificultad de determinar la concentración de los elementos traza en los sólidos precipitados, Doerner y Hopkins (1925) derivaron a una simple ecuación para calcular el coeficiente heterogéneo de distribución " λ " a partir de los datos de concentración en solución.

En el caso de un sistema cerrado que consiste en un volumen fijo de disolución que contenga las dos especies a coprecipitar, perfectamente mezcladas, si estas especies se distribuyen de acuerdo con la ley de distribución heterogénea, la formula debería tener en cuenta cualquier pequeño incremento en Δm en el sólido:

$$\frac{\{T\}_{interfase}}{\{C\}_{interfase}} = \frac{-\Delta[T]}{-\Delta[C]} = \lambda \frac{[T] + \Delta[T]}{[C] + \Delta[C]} \quad <14>$$

Para $\Delta m \rightarrow 0$, $\Delta[T] \rightarrow 0$ y $\Delta[C] \rightarrow 0$, se obtiene la siguiente ecuación:

$$\frac{d[T]}{d[C]} = \lambda \frac{[T]}{[C]} \quad <15>$$

Fijando como condición que $[T] = [T]_0$ y $[C] = [C]_0$, la ecuación <14> se escribiría como:

$$\ln \frac{[T]}{[T]_0} = \lambda \cdot \ln \frac{[C]}{[C]_0} \quad <16>$$

La ecuación <16> permite el cálculo de λ a partir de las concentraciones iniciales y finales de las especies que coprecipitan. Para el caso de coprecipitación homogénea la ecuación se escribiría como:

$$\frac{\{T\}_{sólido}}{\{C\}_{sólido}} = \frac{[T]_0 - [T]}{[C]_0 - [C]} = D \frac{[T]}{[C]} \quad <17>$$

3. Procedimiento experimental y técnicas experimentales

En este apartado se detallan los procedimientos experimentales que se han empleado y desarrollado para la formación, preparación y análisis de las distintas muestras y los equipos empleados para su realización.

3.1 Material base

Para la síntesis de las fases secundarias se ha utilizado una partida en polvo obtenido a partir de triturar una pastilla de combustible fresco de UO_2 suministrado por ENUSA.

3.2 Ensayos de solubilidad de la studtita

En este trabajo de investigación se han realizado tres tipos de ensayos estáticos de solubilidad de la studtita. A continuación se detalla el procedimiento experimental seguido:

- Influencia del medio. La studtita sintetizada en tres medios diferentes (ver capítulo 4.1.1), se puso en contacto con el mismo disolvente empleado en la síntesis en una relación de superficie del sólido – volumen de disolución (S/V) de 10000 m^{-1} , durante 50 d; a intervalos de tiempos (entre 3 – 72 h) se procedió a la toma de alícuotas que fueron analizadas con posterioridad para la determinación de la evolución de la concentración en solución.
- Influencia del pH. Se realizó un ensayo solubilidad en el intervalo de pH entre 5 - 12. En este caso el estudio sólo se realizó con la fase sintetizada en medio AGB. Los ensayos tenían una relación S/V de 5000 m^{-1} . Al ser este tipo de ensayos en condiciones de saturación, se estableció un tiempo de estabilización para cada uno de los pH de 14 d. Lo mismo que en el caso anterior se extrajeron alícuotas de cada uno de los estadios del ensayo. Paralelamente se realizó un ensayo control a pH constante (valor AGB) durante los 170 d de ensayo.
- Influencia de la irradiación, el ensayo se llevó a cabo con muestras irradiadas con una dosis de 4850 kGy. La duración de los ensayos, los intervalos de toma de muestra y la relación superficie volumen fue la misma que en los ensayos de influencia del medio.

3.3 Ensayos NAYADE. Resistencia a la radiación γ

Para realizar el estudio de estabilidad frente a la radiación, se utilizó la instalación de irradiación NAYADE del CIEMAT (ver Figura 24) que permite controlar tanto la dosis γ total absorbida como la tasa de dosis aplicada (de manera homogénea a las muestras).

Las muestras sintetizadas fueron irradiadas, en sucesivas etapas (ver Tabla V) utilizando una disposición homogénea de fuentes de ^{60}Co (ver Figura 24), hasta un valor máximo de dosis de 4850 kGy. La tasa de dosis γ empleada fue de 10.48 kGy·h⁻¹. La tasa de dosis que recibían las muestras se determinó mediante la utilización del procedimiento de dosimetría Fricke.(Fricke and Hart, 1966)

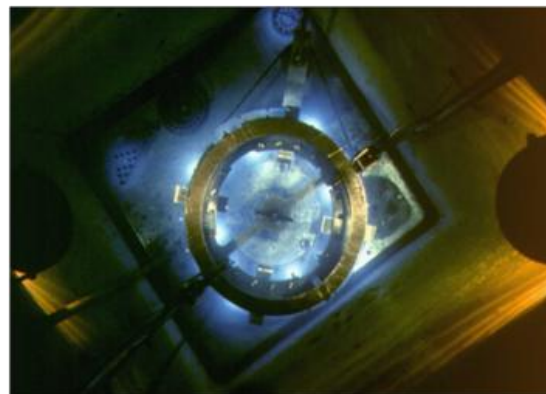


Figura 24 Imagen irradiador NAYADE

Tras cada una de las etapas de irradiación, se realizó la caracterización estructural mediante difracción de rayos X (DRX en adelante) y con posterioridad la determinación del SSA).

Tabla V. Dosis recibida en cada etapa de irradiación

Irradiación	1	2	3	4	5	6	7	8
Dosis (kGy)	1	4	5	40	50	400	500	4850

3.4 Determinación del área superficial específica (SSA) y porosidad

La determinación del SSA se basa en la teoría BET, Brunauer, Emmet y Teller (Brunauer et al., 1938), que supone la adsorción de un gas (absorbato) sobre la superficie del sólido (absorbente) en forma de sucesivas capas. En ella se presupone que el calor de formación de la monocapa es distinto al del resto de las capas, teniendo todas el mismo calor de absorción. Las consideraciones generales de la teoría BET son las siguientes: no

existen sitios preferenciales de absorción, es decir toda la superficie tiene la misma energía y no existen interacciones laterales entre las moléculas absorbidas.

La metodología de medida fue la siguiente, en primer lugar la muestra se desmasifica a temperatura ambiente durante 60 min a una presión de 25 μmHg con el objetivo de eliminar los gases absorbidos en la superficie. Una vez realizada la desgasificación se procede a la medida de la SSA en un baño de $\text{N}_2(\text{l})$. Para ello se van realizando inyecciones de gas N_2 , determinando el volumen total absorbido. Las medidas de la SSA se realizaron siguiendo la norma ISO 12800. (International Standard, 2003)

Las medidas fueron realizadas en un equipo de quimi-fisorción ASAP 2020 de la firma Micromeritics (Figura 25)



Figura 25. Equipo de adsorción ASAP 2020 de la firma Micromeritics

3.5 Caracterización de las fases precipitadas

3.5.1 Caracterización- difracción de rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es una técnica analítica que permite la identificación y determinación de los parámetros de red de materiales cristalinos, mediante la generación de un difractograma característico producido al difractarse los rayos-X con la estructura planos (hkl) del material.

El equipo utilizado fue un Philips DRX-X' Pert – MDP (Figura 26) los difractogramas obtenidos fueron analizados con las fichas compiladas por la ICDD “International Center of Diffraction Data”. (PAN-ICSD, 2011; PANalytical, 2011)



Figura 26. Equipo DRX

Las muestras fueron caracterizadas seleccionando un ángulo de estudio en el intervalo de 2θ de $5 - 70^\circ$, con un incremento de paso de 0.04° . Es necesario resaltar que en el caso de las muestras de studdita coprecipitada el incremento de 2θ seleccionado fue de 0.05° . Todos los ensayos se realizaron utilizando como portamuestras un crisol de silicio monocristalino.

El análisis a alta temperatura y vacío se realizó en un equipo X'Pert PRO MPD en configuración Th-Th con cámara de alta temperatura Anton Paar HTK 1200. La preparación de muestras se realizó en un portamuestras circular plano de alúmina de 18mm de diámetro recubierto con lámina de Pt.

La determinación de los parámetros de red se ha realizado con el programa Cellref v 3.0 (Laugier and Bernard, 2003). De forma teórica el parámetro de red de la studdita cuya simetría es monoclinica se calcularía a partir de la distancia entre dos planos hkl identificados en el análisis del difractograma. Donde se aplicaría la ley de Bragg ec. <18>, obteniendo la distancia entre planos.

$$\lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad <18>$$

$$\frac{1}{d^2} = \frac{1}{\sin^2 \beta} \left(\frac{h^2}{a} + \frac{k^2 \sin \beta}{b^2} + \frac{l^2}{c^2} - \frac{2 \cdot h \cdot l \cos \beta}{a \cdot c} \right) \quad <19>$$

3.5.2 Análisis Térmico

Es un conjunto de técnicas que estudia el efecto que produce el cambio de la temperatura. En este trabajo se describen brevemente las técnicas Calorimetría diferencia de barrido (DSC) de sus siglas en inglés y Termogravimetría (TG)

3.5.2.1 Calorimetría diferencial de barrido (DSC)

La calorimetría diferencial de barrido es una técnica empleada para medir las entalpías asociadas a las transformaciones producidas en un material sometido a un tratamiento térmico. La determinación de la entalpía se realiza midiendo la diferencia de calor absorbido o emitido entre la muestra y una referencia cuando ambas son sometidas al mismo tratamiento térmico. Esta técnica permite ver las variaciones de entalpía producidas por reacciones químicas, transiciones de fase, etc.

El equipo utilizado fue un TA Instruments Q20 de flujo másico de calor.

Para el estudio calorimétrico se realizó un ciclo calentamiento hasta una temperatura de 575 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min basado en los trabajos previos realizados en el grupo de investigación (Palomo et al., 2010; Rey et al., 2009a).

3.5.2.2 Termogravimetría (TG)

En un análisis termogravimétrico se mide la variación de masa que sufre un material al ser sometido a un tratamiento térmico (aumento de temperatura y/o isoterma).

El equipo utilizado fue un TGA de TA instruments Q50.

El tratamiento térmico fue una rampa hasta una temperatura de 850 °C con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

3.5.3 Espectrometría de masa con plasma acoplado inductivamente (ICP-MS)

La espectrometría de masas es una técnica de análisis elemental que permite la detección de compuestos desconocidos, así como cuantificar compuestos conocidos. Se caracteriza por la

capacidad de determinación de casi todos los elementos de la tabla periódica y por su bajo límite de detección.

La muestra líquida y acondicionada en medio ácido, se introduce en un plasma de argón donde se atomizan y se produce la ionización. Los iones, principalmente monoatómicos y positivos, se enfocan y aceleran hasta el analizador, donde se determinan los iones en función de su relación masa/carga.

El equipo empleado fue un Perkin Elmer ELAN6000 (ver Figura 27 y Figura 28).



Figura 27. Fotografía del ICP-MS en la instalación radiactiva



Figura 28 Parte superior imagen de los componentes de ICP-MS. Imagen inferior antorcha del ICP-MS

Las muestras fueron analizadas mediante un procedimiento en la que se empleó un patrón interno de Ir, las muestras procedentes de los estudios de solubilidad y en los sistemas con presencia de Th, e In como patrón interno, en el caso de los ensayos de coprecipitación en presencia de lantánidos.

Para determinar el rendimiento del proceso de coprecipitación y poder determinar los coeficientes de distribución, se analizó por ICP-MS la concentración de la solución inicial y la composición de la studtita precipitada.

3.5.4 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) crea imágenes ampliadas haciendo incidir sobre la muestra un haz de electrones acelerados. El haz realiza un barrido de la superficie siguiendo una trayectoria de líneas paralelas. Para ello emplea las radiaciones emitidas por el sólido al incidir el haz de electrones, los electrones secundarios y los electrones retrodispersados.

Los electrones secundarios son aquellos cuya energía es inferior a 50 eV, la señal emitida dependerá del ángulo con el que incida el haz de electrones sobre la superficie y por lo tanto de la topografía de la misma, proporcionando una imagen real de la superficie de la muestra. Los electrones retrodispersados son electrones del haz que han colisionado con los átomos de la muestra y han sido reflejados. Su intensidad depende de la masa de los átomos de la superficie. La imagen formada refleja cambios en la composición de la superficie, siendo las zonas más oscuras las que poseen un número atómico mayor.

El equipo empleado fue un Hitachi – SV 6600- Scanning Electron Microscopy.

3.5.5 Distribución de tamaño de partícula

Con el objeto de poder definir de forma más precisa cuál es la distribución de tamaño de partícula de las muestras pulverulentas se han medido con un equipo de difracción láser de la firma MALVERN modelo *series 2600* (Figura 29 y Figura 30).

La distribución de tamaño de partícula se determinó mediante la suspensión de la muestra sólida pulverizada en una disolución al 10 % en $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (adecuada para la determinación en dicho material) y mediante la utilización de una lente de 63 mm, que permite barrer un intervalo de medidas entre 1 – 150 μm . Dependiendo de la fracción a analizar se podrán utilizar otro tipos de configuraciones que permitan analizar muestras de otros tamaños. El número de medidas realizadas para la obtención de los resultados fue fijado en 15000.



Figura 29 Equipo de difracción láser para la determinación del tamaño de partícula

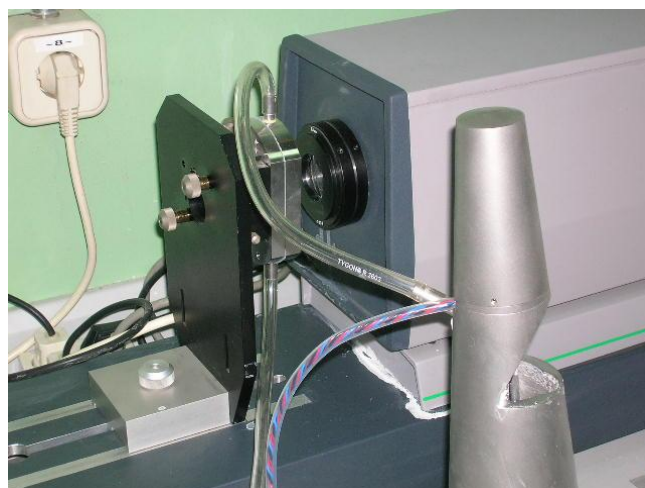


Figura 30 Imagen de la celda de medida y del reactor de mezcla del equipo de difracción láser

3.5.6 Espectrometría Raman

La espectrometría Raman es una técnica de alta resolución que permite determinar estructuras y compuestos tanto inorgánicos como orgánicos. Está basada en el estudio la dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, procedente de un láser al interaccionar con un material. Esta luz dispersada sufre un pequeño cambio de frecuencia debido a la interacción y el cambio sufrido es característico de cada material. Lo que permite la identificación del compuesto o material.

Las medidas se realizaron en un equipo micro-Raman confocal LabRam HR Evolution

4. Resultados y discusión

4.1 Estabilidad de la fase studtita en diferentes medios de síntesis

4.1.1 Síntesis y caracterización de la studtita

La formación de la fase studtita se realizó a partir de la oxidación directa mediante H_2O_2 de UO_2 polvo, en tres medios diferentes agua desionizada, agua subterránea natural Grimsel procedente de Suiza y agua granítico bentonítica sintética (en adelante AGB (Martinez et al., 1996)). La composición de los distintos medios se puede observar en la Tabla VI.

Tabla VI. Composición del agua subterránea

Elemento	Agua granito bentonítica (AGB) / (ppm) (Martinez et al., 1996)	Agua Grimsel (ppm)
Ca^{2+}	135	5.6 - 6.6
K^+	20	0.07 - 0.18
Mg^{+2}	600	
Na^+	375	16 – 16.5
Sr^{+2}	--	0.199 – 0.210
Li^+	--	0.08
Br^-	15	--
Cl^-	6550	5.5 – 7.7
F^-	--	6.4 - 6.5
Cs	--	0,00057
Th	--	$\leq 0,0005$
U	--	< 0.001
Ti	--	0,0007
Fe	--	0.03
Al	--	0.05 – 0.14
HCO^-	27	19.5 – 23.6
NO_3^-	110	--
SiO_2	8.3	--
SO_4^{2-}	1500	6.1 – 6.3
PO_4^{3-}		< 0.1
pH _{med}	7.5	9.5 ± 0.2

Elemento	Agua granito bentonítica (AGB) / (ppm) (Martinez et al., 1996)	Agua Grimsel (ppm)
pH _{teo}	7.3	--
Eh _{SHE} /mV	300	-200 ±50mV
Alcalinidad		Como CaCO ₃ 19.5 -23.6 ppm
Conductividad	18.5±0.2 mS/cm	93-103 µSm/cm

La síntesis se realizó mezclando 3 g de UO₂ con una distribución de tamaño de partícula de 315 – 500 µm (Figura 31) con agua y H₂O₂ hasta alcanzar una masa de 65 g. A lo largo del proceso de reacción, se fueron añadiendo un total de 5 alícuotas de 20 y 10 g H₂O₂ 30%. La síntesis se realizó durante 30 d, en todo momento la mezcla fue agitada. La nomenclatura empleada para designar a la muestra será en función del medio utilizado F1/09D para (agua desionizada), F1/09G (agua Grimsel) y F1/09A (AGB). En las Figura 32 - Figura 34 se muestra imagen de cada una de las muestras precipitadas en cada medio, observándose en todas ellas la formación de unos precipitados amarillos característicos de las fases oxidadas de uranio.

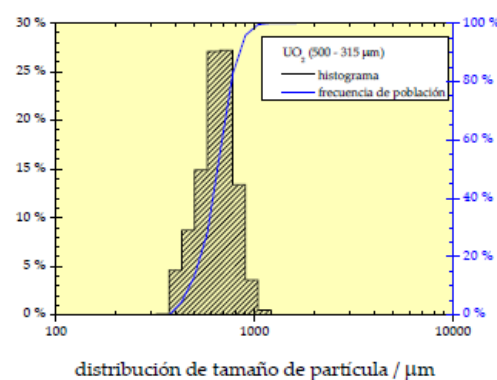


Figura 31. Distribución de tamaño de partícula de UO₂



Figura 32. Studtita precipitada en agua desionizada



Figura 33. Studtita precipitada en agua Grimsel



Figura 34. Studtita precipitada en AGB

En la Figura 35, se puede ver que la fase obtenida en la síntesis independientemente del medio utilizado fue studtita, como se observa al comparar el difractograma con la ficha JCPDS (PAN-ICSD, 2011). En el caso del medio de síntesis AGB se observa la aparición de NaCl procedente del agua empleada en la síntesis (ver composición en Tabla VI). En la Tabla VII, se recogen los resultados del cálculo del parámetro de red. Al analizar los resultados se puede observar que aunque existen diferencias entre los parámetros, en el caso de la studtita

precipitada en agua desionizada y en agua Grimsel las diferencias son mínimas, pero estas aumentan considerablemente en el caso del agua AGB, Esto se podría deber a que los iones presentes en el agua pasarían a formar parte de la estructura en forma de elemento traza. La concentración de los elementos sería tan pequeña que no sería posible su identificación mediante DRX.

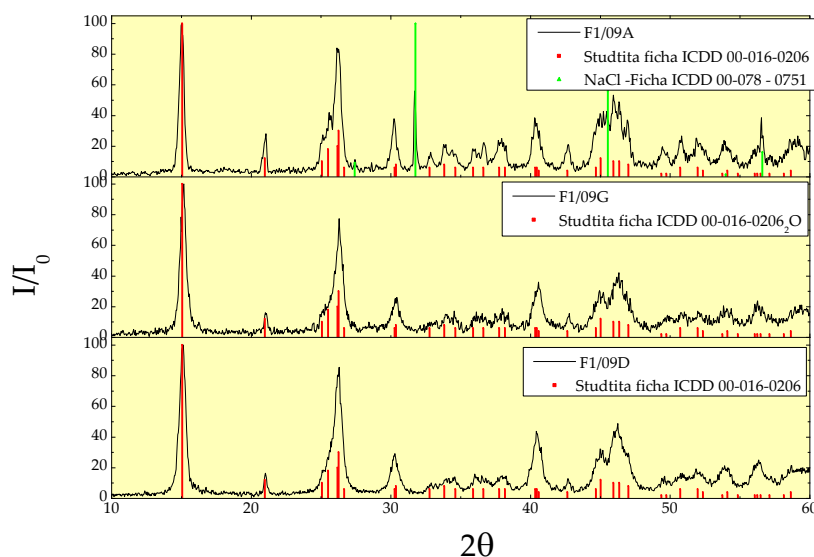


Figura 35. Gráfica comparativa de los difractogramas obtenidos de la fase studtita para cada medio

Tabla VII. Parámetros de red de la studtita precipitada por oxidación directa en distintos medios

Nombre	a /Å	σ	b /Å	σ	c /Å	σ	β /°	σ
Studtita AGB	13.9755	0.0074	6.8800	0.0039	8.5180	0.0049	122.60	0.7007
Studtita Grimsel	13.9659	0.0126	6.8770	0.0030	8.5230	0.0078	122.49	0.042
Studtita	13.9618	0.0121	6.8763	0.0025	8.5161	0.0077	122.49	0.042

4.1.1.1 Caracterización mediante espectroscopía Raman

En este apartado se muestran los resultados obtenidos mediante espectrometría Raman. En este trabajo de investigación se presentan los espectros obtenidos de las muestras fabricadas y posteriormente empleadas en los diferentes estudios. Los espectros Raman obtenidos para las tres muestras se presentan en la Figura 36.

Los espectros Raman (Figura 36) se analizaron y compararon con el espectro obtenido en 2004 por Bastians et al (Bastians et al., 2004). A simple vista los espectros de las tres muestras son muy similares, observándose una diferencia mayor con la muestra precipitada en agua

Grimsel respecto a las otras dos muestras precipitadas. Al realizar un análisis comparativo de los máximos observados en los espectros se constata la existencia de un pico dominante en todas las muestras en el intervalo $820 - 829 \text{ cm}^{-1}$, el valor se puede atribuir al ion uranilo simétrico ($\nu^s \text{ O=U=O}$) (Giammar and Hering, 2002; Wall et al., 2010), cuya posición del pico identificado difiere considerablemente respecto al valor observado por Bastians et al. en su espectro de muestras de studtita tanto sintéticas como naturales. Esto se hecho se puede atribuir a que el proceso de síntesis de las muestras no fue el mismo y el posterior análisis mediante DRX (Capítulo 4.2 y Figura 55 - Figura 59) demostró que la fase analizada no era una muestra pura de studtita si no una mezcla entre studtita y metastudtita, donde el pico significativo del uranilo simétrico se atribuyó a un valor de 830 cm^{-1} (Baker, 2014; Bastians et al., 2004).

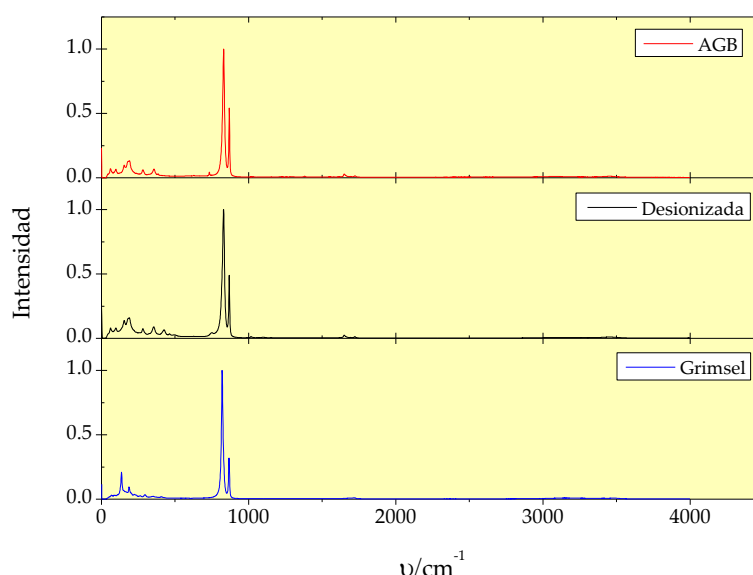


Figura 36. Espectrometría Raman de las studtita precipitada en los distintos medios

En la región por debajo de 600 cm^{-1} se observan (Figura 36) las mayores diferencias entre las muestras, el pico de uranilo ecuatorial identificado a 430 cm^{-1} (Giammar and Hering, 2002) solo se observa en las muestra precipitada en agua desionizada. Además, en la región superior a 2500 cm^{-1} se detectan las bandas características del agua, los resultados mostraron una menor intensidad de dichas bandas de agua en la muestra precipitada en agua desionizada. Este hecho se podría relacionar con % de metastudtita presente en la muestra mayor en la muestra de agua desionizada (Figura 55) y el % de agua de la misma determinado mediante TGA (Figura 57).

4.1.2 Influencia del medio de síntesis en la descomposición térmica de la studtita

Con el objetivo de comprobar si el medio utilizado en la síntesis podría tener algún efecto en la estabilidad térmica de la studtita, se ha realizado la caracterización de las fases sintetizadas por DRX con platina caliente y se ha determinado la evolución del SSA incrementando la temperatura en el tratamiento térmico de la muestra antes de la medida de BET.

4.1.2.1 Caracterización mediante DRX con platina caliente

Independientemente del medio en el que se haya producido la síntesis, el aumento de temperatura provoca en la studtita la pérdida de agua de la muestra, lo que produce la transformación de la fase a una fase amorfa.

En primer lugar se representan los difractogramas obtenidos en medio agua desionizada (Figura 37 y Figura 38,) identificados con las fichas 00-016-0206 ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) y 00-016-0207 ($\text{UO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) de la base de datos JCPDS (ICDD, 2002). La deshidratación de la studtita a metastudtita ($\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) comienza a observarse a partir de 40 °C, coexistiendo ambas fases a dicha temperatura. Los difractogramas obtenidos a temperatura superiores, muestra que la fase estable es la metastudtita. A medida que aumenta la temperatura, el número de máximos de difracción va disminuyendo, lo que indica que la temperatura produce la transformación de la metastudtita a una fase amorfa (tipo $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Rey et al., 2009a), aumentando su proporción a medida que aumenta la temperatura. La temperatura a la que se observa la transformación studtita – metastudtita en torno a 40 °C, difiere de lo publicado en la bibliografía, como se recoge en la Tabla VIII, donde se indica que el inicio de la transformación de studtita a metastudtita se producirá en el intervalo de 60 - 70 °C, valor que dependerá del autor y del tipo de studtita, si es sintética o natural. (Rey et al., 2009a; Sato, 1961).

Las muestras de studtita sintetizada con agua Grimsel (Figura 39 y Figura 40) analizadas, se identificaron con las fichas JCPDS mencionadas en el párrafo anterior (ICDD, 2002). En el difractograma correspondiente a 25 °C la fase inicial no es pura si no que es una mezcla de studtita y metastudtita, es posible que las condiciones de almacenamiento de la muestra produjeron la descomposición de la muestra, debido a lo cual la transformación a metastudtita completa observada a 40°C temperatura inferior a la encontrada en la bibliografía (Tabla VIII). Para temperaturas superiores, la fase metastudtita permanece estable hasta 170 °C, temperatura a partir de la que se produce la transformación a una fase amorfa. Aunque es posible identificar la fase metastudtita a 170 °C, a partir de 130 °C la muestra comienza a ser una mezcla entre metastudtita y una fase amorfa (tipo $\text{UO}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) (Rey et al., 2009a).

Siguiendo con la misma metodología que con las muestras sintetizadas en agua destilada y subterránea Grimsel, se procederá a analizar los resultados de la studtita sintetizada en AGB. Los resultados obtenidos en la caracterización, se recopilan en Figura 41 y Figura 42, donde se observan las transformaciones microestructurales inducidas por el incremento de la temperatura. El comportamiento muestra que la fase studtita se transforma a temperaturas superiores a 40 °C a metastdtita y que esta permanece estable hasta 170 °C, temperatura a partir de donde se produce la transformación a fase amorfa identificada por Rey et al. (Rey et al., 2009a).

Los resultados obtenidos podrían indicar que la fase studtita sintetizada con AGB (Figura 41 y Figura 42) es más estable frente a la temperatura que las otras muestras sintetizadas. Estos resultados contradicen lo observado por otros autores (ver Tabla VIII) (Rey et al., 2009a; Sato, 1961), donde la studtita sintética era más estable que la natural, la presencia de iones favorece la descomposición térmica de la misma y por lo tanto disminuyendo la temperatura de transición de cada fase. Estos resultados podrían indicar que la conservación de las fases no fue adecuada, caso de la studtita sintetizada en medio Grimsel. Además el método de síntesis empleado para obtener las muestras fue la oxidación directa de UO_2 , método de síntesis completamente diferente al utilizado por los otros autores, que obtuvieron la studtita precipitando a partir de una disolución de nitrato de uranilo con peróxido de hidrógeno (Alonso et al., 1963; Friese et al., 2004; Rey et al., 2009a; Sato, 1963).

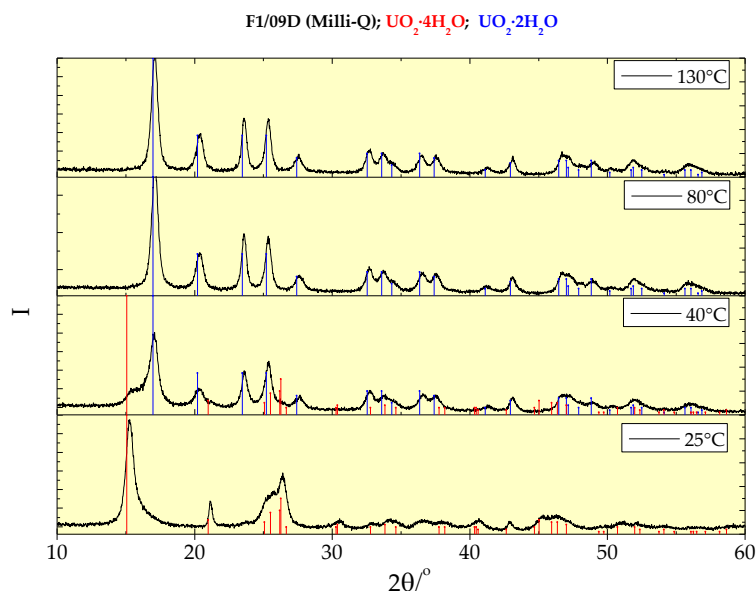


Figura 37. Difractogramas studtita precipitada en agua desionizada a distintas temperaturas (25 - 130°)

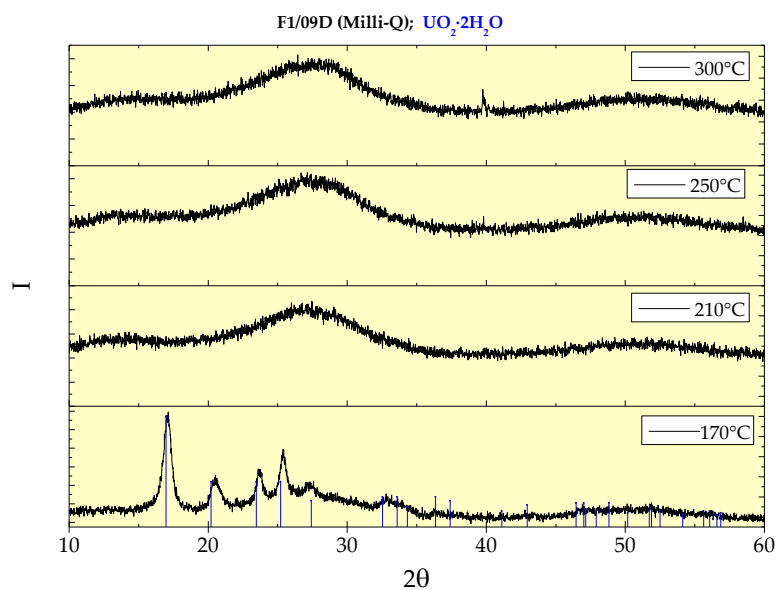


Figura 38. Difractogramas studtita precipitada en agua desionizada a distintas temperaturas (170 -300 °C)

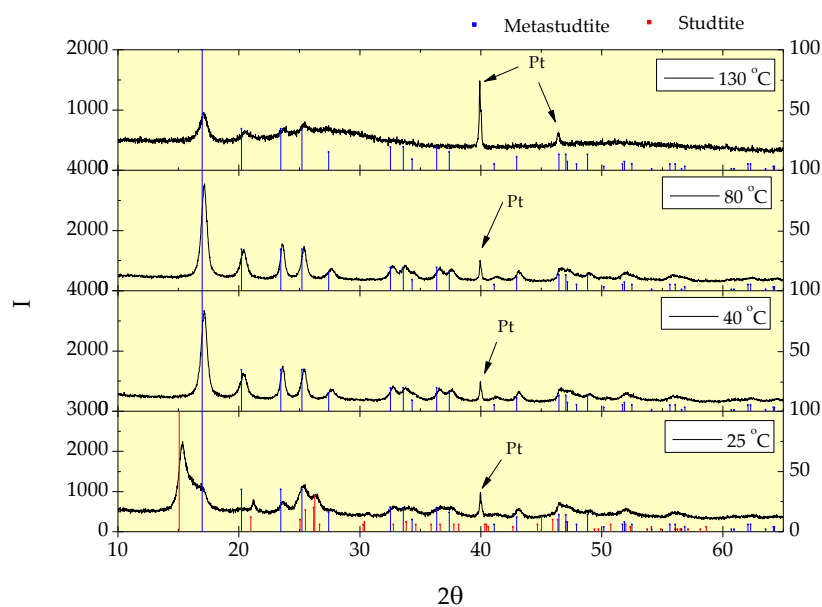


Figura 39. Difractograma studtita precipitada en agua subterránea Grimsel a distintas temperaturas (25 – 130 °C)

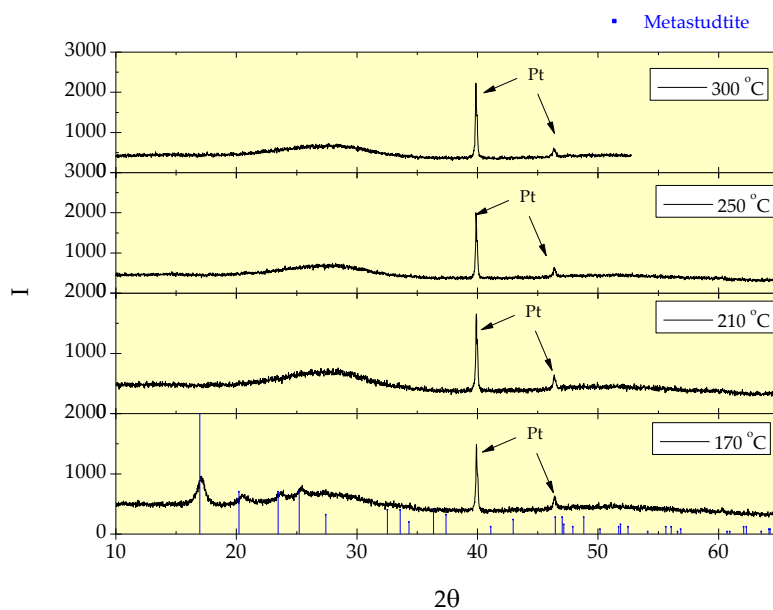


Figura 40. Difractogramas studtita precipitada en agua subterránea Grimsel a distintas temperaturas (170 – 300 °C)

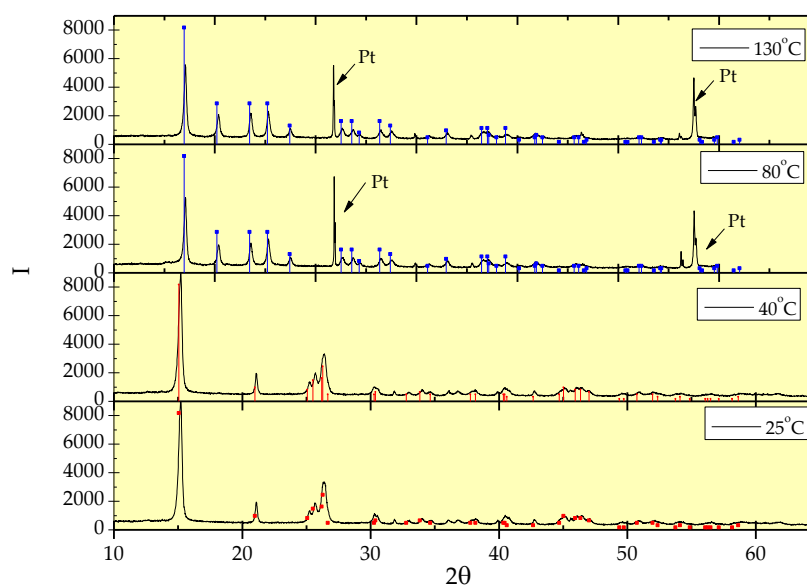


Figura 41. Difractogramas studtita precipitada en agua AGB a distintas temperaturas (25 – 130 °C)

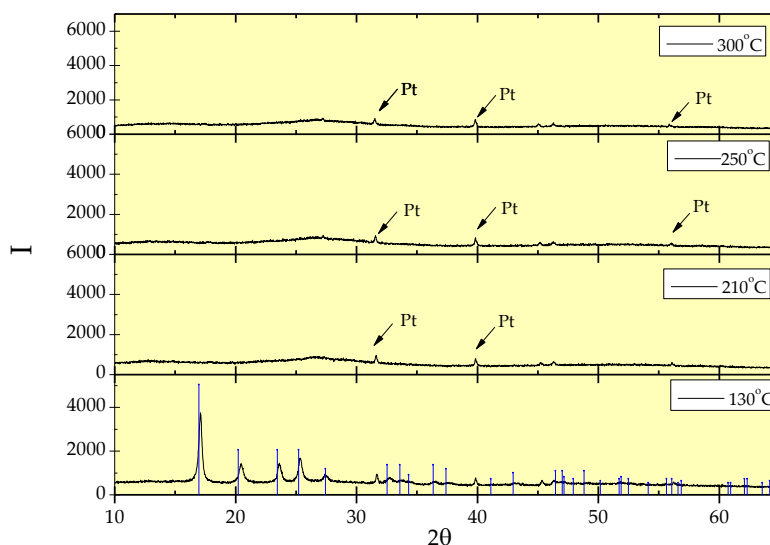


Figura 42. Difractograma de la studtita precipitada en agua AGB a distintas temperaturas (170 – 300 °C)

4.1.2.2 Evolución del área superficial específica SSA con la temperatura

En este apartado se describe el estudio realizado de la evolución del SSA con la temperatura, de esta manera se podrá determinar cómo se modifica la superficie en contacto con el medio y, por ende, cuál será el proceso de alteración (lixiviación) de la fase en el campo próximo de un AGP (Iglesias, 2009).

Para determinar si se produce alguna modificación en SSA como consecuencia del efecto de la temperatura, y los cambios estructurales observado, se sometió a la muestra antes de la determinación del SSA, durante el proceso de desgasificación previo a un tratamiento térmico (25, 40, 80, 130, 170, 210 y 250 °C).

En la Figura 43 se muestran los resultados obtenidos de variación del SSA de la studtita como consecuencia de la temperatura de desgasificación y del medio en que fue sintetizada.

En el caso de la studtita sintetizada en agua desionizada (puntos marcados con cuadrados en negro en la Figura 43), no muestra una variación significativa con la temperatura, los valores permanecen, durante todo el estudio, muy próximos al valor inicial “40.88 m²·g⁻¹”. El valor del SSA de la muestra aumenta ligeramente, siendo máximo el valor a 170 °C, a partir de esta temperatura, la SSA comienza a descender hasta un valor cercano al inicial. Los procesos de variación del SSA que sufre la muestra se pueden relacionar con las transformaciones de fases identificadas en el estudio con DRX con platina caliente en atmósfera de aire (ver Figura 37). El

ligero aumento del SSA desde temperatura ambiente hasta 170 °C, coincide con el proceso de formación de la fase metastudtita y la etapa en la que esta es estable. La ligera disminución del SSA que experimenta la muestra para temperaturas de estudio superiores a 170 °C coincide con el proceso de formación de una fase amorfa por descomposición térmica de la studtita. (ver Tabla VIII).

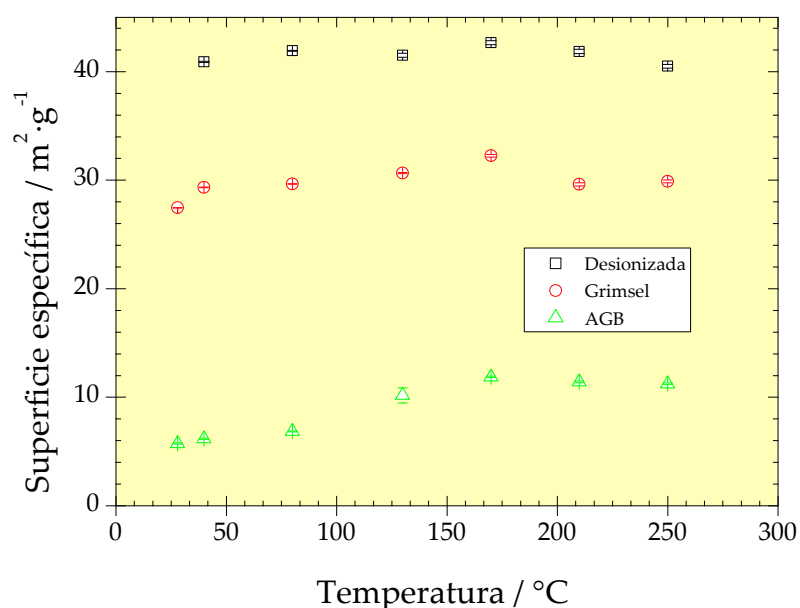


Figura 43. Influencia de la temperatura en la SSA de la studtita

En el caso de la studtita sintetizada con agua Grimsel (círculos rojos en la Figura 43), no se observó una variación significativa del valor del SSA como consecuencia del incremento de la temperatura. La variación del SSA es similar a la observada en la muestra sintetizada con agua desionizada. Hasta 170 °C el SSA de la muestra aumenta, etapa que coincide con la estabilidad de la metastudtita y el comienzo de la formación de una fase amorfa. Para temperaturas superiores a 170 °C el valor del SSA disminuye, este proceso corresponde en la identificación de las fases a una muestra formada mayoritariamente por una fase amorfa. (ver Tabla VIII y Figura 39).

La studtita sintetizada con agua AGB (representada con triángulos verdes en la Figura 43) muestra un comportamiento diferente al de las muestras anteriores. Se detectó una variación en el SSA de la muestra. La evolución que desarrolla se puede dividir en dos zonas, una primera zona inicial hasta 170 °C en la que se produce un aumento brusco de la superficie, que

como en el caso de las muestras anteriores corresponde a la formación y estabilidad de la metastudtita a partir de la studtita y, una segunda zona en la que el SSA permanece constante que corresponde, según la Figura 42, a la transformación de la fase metastudtita a una fase amorfa.

4.1.3 Influencia del medio de síntesis: estabilidad de la studtita frente a la irradiación

Cómo ya se explicó en la introducción la formación de studtita está relacionado con la presencia de H_2O_2 producido por la radiación emitida por el combustible. Estos campos de radiación también tienen efecto en las fases secundarias precipitadas en el campo próximo, como ya se ha demostrado en estudios previos realizados por Utsunomiya et al., Rey et al., Deditius et al., etc. que incluso pueden inducir a la amorfización de la fase secundaria precipitada y posterior recristalización de nanocristales de $\text{UO}_2(\text{s})$ (Deditius et al., 2009; Ewing et al., 2000; Lian et al., 2001; Rey et al., 2009b; Utsunomiya and Ewing, 2006; Utsunomiya et al., 2003a; Utsunomiya et al., 2003b)

En este apartado se estudia la evolución microestructural y la variación de SSA de la fase studtita como consecuencia de estar sometida a un campo de irradiación γ . La metodología empleada permite, a partir de la caracterización inicial de la fase, estudiar las distintas transformaciones producidas.

Como ya se ha indicado en apartados anteriores, se utilizó como material de referencia la studtita sintetizada y discutida en el apartado 4.1.1. El análisis organoléptico de la evolución de la muestra durante las irradiaciones, reveló que la fase studtita inicial cambió tanto la morfología externa del material pasando de un polvo con partículas de distintos tamaños dispersos a un material con agregados de distintos tamaños, formados por las partículas iniciales (Figura 32 - Figura 34 y Figura 52 - Figura 54), como su coloración que evolucionó de un amarillo intenso a un rojizo/anaranjado.

4.1.3.1 Caracterización mediante DRX

En todos los casos se constató que la irradiación de la muestra produce la transformación de la studtita en una fase amorfa, teniendo una influencia determinante en la estabilidad de la muestra el medio en el que fue sintetizado, es decir, cuanta dosis es capaz de absorber la fase secundaria “studtita” antes de sufrir su transformación final a una estructura amorfa (ver Figura 44 - Figura 50).

Los resultados experimentales obtenidos demuestran que cuanto mayor es la fuerza iónica del medio la estabilidad de la fase es menor. Como se observa en la Figura 48, para las primeras etapas de irradiación, se produce una transformación inicial de la studtita “ $\text{UO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ” a metastudtita “ $\text{UO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ”. Es importante remarcar que para el caso de medios con fuerzas iónicas menores (los otros dos medios empleados, es decir, agua Grimsel y agua desionizada) es necesario irradiar la muestra hasta que la dosis absorbida supere los 500 kGy para que se empiece a observar un efecto importante de la radiación en la fase que se produce de manera progresiva, el porcentaje de fase amorfa aumenta con la dosis absorbida. Sin embargo para el medio AGB, con mayor fuerza iónica, la transformación de la fase studtita a metastudtita se produce a partir de una dosis de 5 kGy, mucho menor que la observada en los otros medios

Los resultados obtenidos de la caracterización microestructural y de la evolución de la microestructura con la dosis absorbida se muestran recopilados en la Figura 35 - Figura 49 (en función del medio de síntesis). Como se puede constatar en las figuras, con independencia del medio en el que se realizó la síntesis esta fase, la studtita, sólo es estable para dosis absorbidas pequeñas, es decir, la primera etapa de irradiación.

Una evaluación detallada del proceso de tratamiento térmico previo a la medida al que eran sometidas las muestras, reveló que durante el proceso de preacondicionamiento a la medida del SSA, la muestra es sometida a un proceso de desgasificación a vacío lo que provoca la pérdida de parte del agua de hidratación de la fase studtita, transformándose en metastudtita (ver en Tabla VIII los proceso de descomposición observado en la studtita). En el apartado 4.2, se discute de manera más detallada este fenómeno observado y caracterizando antes y después con distintas muestras de studtita. La fase metastudtita es una fase estable por lo que el proceso de medida del SSA no alterará más la muestra sometida a análisis.

El efecto de la irradiación en la metastudtita mostró que ésta fase presenta una gran estabilidad frente a la irradiación. Manteniéndose estable hasta 500 kGy, cuando se supera dicho valor de dosis absorbida se observa una pérdida significativa de la cristalinidad transformándose en una fase mayoritariamente amorfa; esta evidencia se debe a la ruptura de los enlaces. Distintos autores (Rey et al., 2009b; Wang et al., 2000) atribuyen dicha transformación a la descomposición radiolítica del agua estructural existente en la fase y como consecuencia se produce la propia descomposición de la misma. Wang et al. (Wang et al., 2000) observaron en zeolitas irradiadas con radiación β se producía la formación de productos radiolíticos como: $(\text{H}_2\text{O})_n^-$, $(\text{OH})^+$ y (H^+) . Aunque se trata de estudios realizados con radiación β y no γ hay que tener en cuenta que los valores G necesarios para la formación de productos radiolíticos son similares que cuando se emplea la radiación γ . Como demuestra Christensen et

al. (Christensen and Sunder, 1996; Christensen and Sunder, 2000), al ser este un tipo de radiación de baja energía de transferencia (LET de su siglas en inglés) produce una gran cantidad de especies del tipo radical primario. Lo que explicaría la transformación a una fase amorfa de la metastudtita para dosis absorbidas inferiores a las de otras fases secundarias estudiadas como los silicatos de uranilo cuya dosis de amortización es tres órdenes de magnitud por encima del valor de la studtita/metastudtita (Utsunomiya et al., 2003a).

Para determinar si se produce algún tipo de modificación microestructural con el tiempo, las muestras irradiadas se volvieron a caracterizar después de 3 años de su última irradiación. En la Figura 50 se puede observar los resultados del análisis. Si se comparan con los mostrados en las Figura 45, Figura 47 y Figura 49 se detectan cambios en las muestras, las muestras continúan siendo mayoritariamente amorfas pero se observa la que la deshidratación y la transformación de la fase minoritaria metastudtita en metastaschoepita, muestras precipitadas tanto en agua Grimsel como Desionizada, mientras que para la muestra sintetizada en AGB se detecta una fase de uranilo hidratado.

De la experimentación realizada se podría extraer que el daño estructural acumulado por las muestras y la temperatura alcanzada durante la irradiación producen tanto la deshidratación de la fase metastudtita, como la rotura de enlaces y la transformación a óxidos de uranio hidratados (metaschoepita para las muestras fabricadas en agua destilada y Grimsel y un óxido hidratado para la fase sintetizadas en AGB). Estas transformaciones de fase podrían relacionarse con las transformaciones de fase asociadas a la descomposición térmica descritas por Rey et al. y sus referencias (Rey et al., 2009a).(ver Tabla VIII).

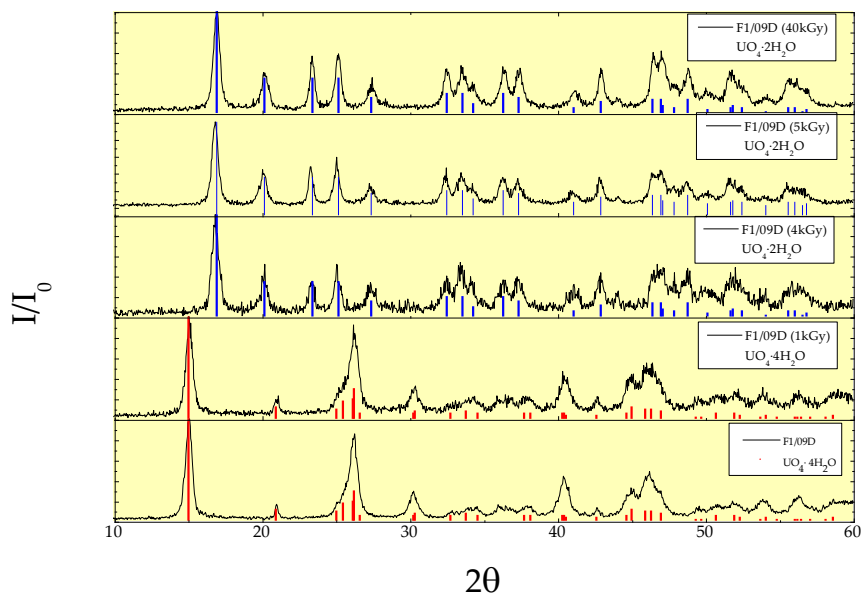


Figura 44. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 0 – 40 kGy para la muestra F1/09D

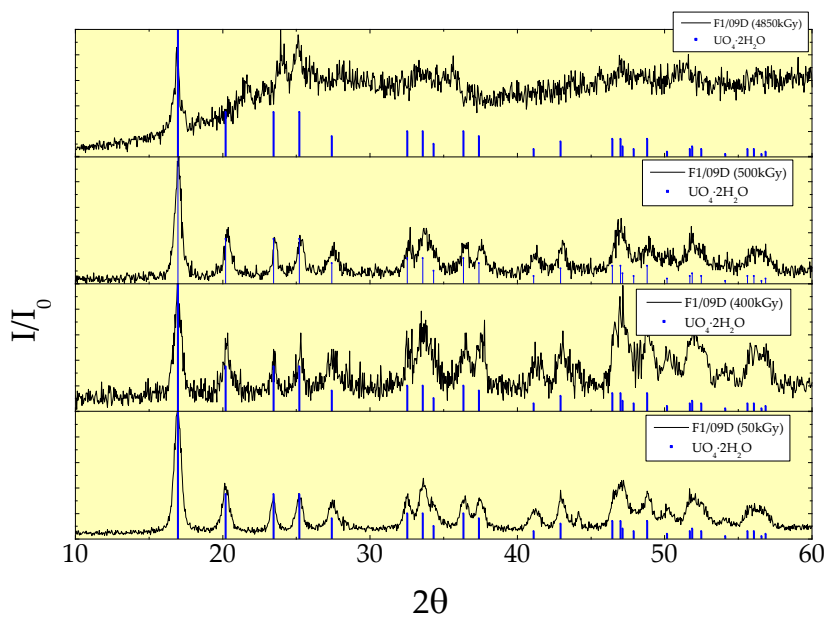


Figura 45. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 50 - 4850 kGy para la muestra F1/09D

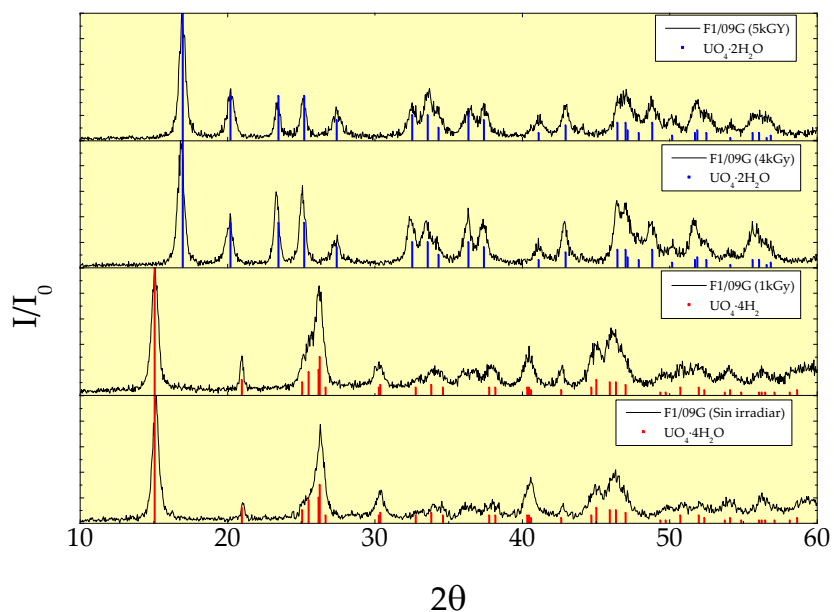


Figura 46. Resultados DRX para las dosis absorbidas entre 0 – 5 kGy para la muestra F1/09G

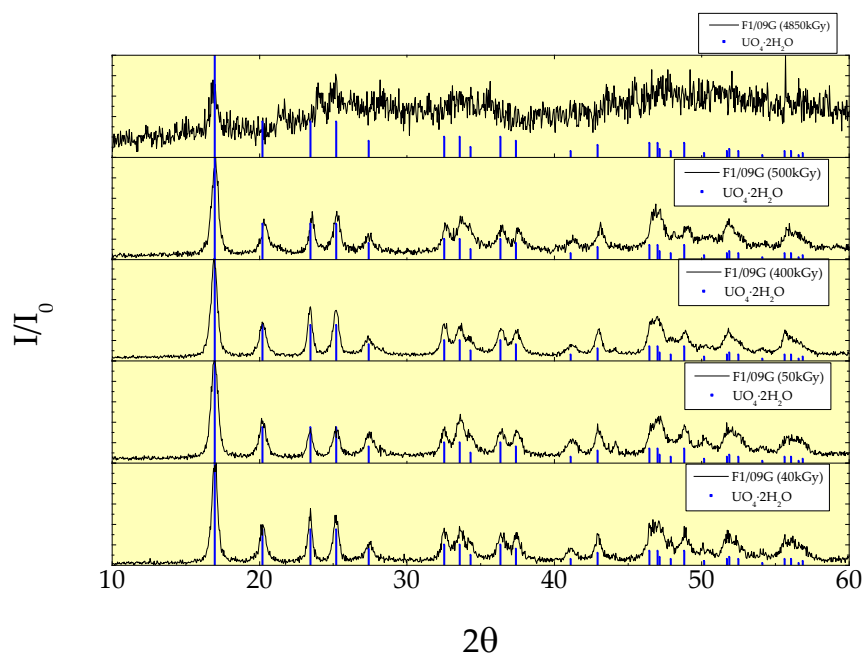


Figura 47. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 40 – 4850 kGy para la muestra F1/09G

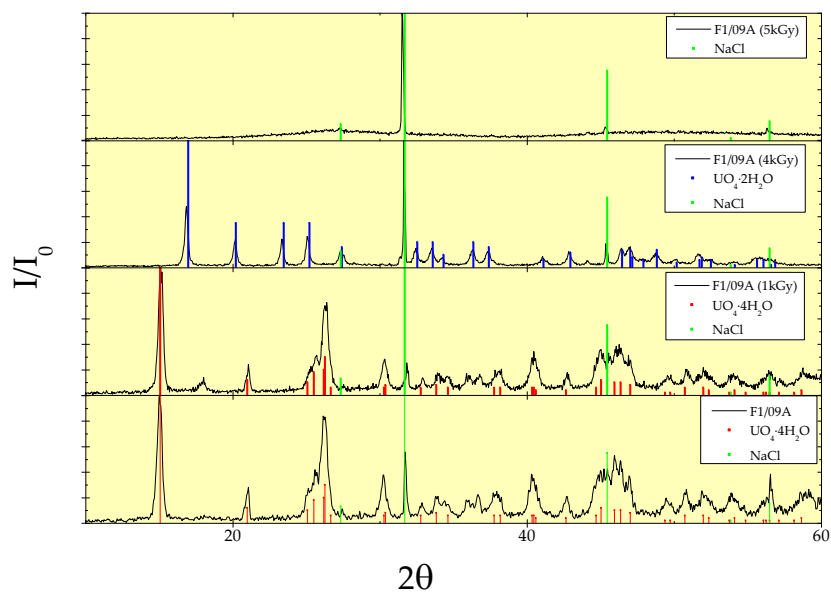


Figura 48. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 0 - 5 kGy para la muestra F1/09A

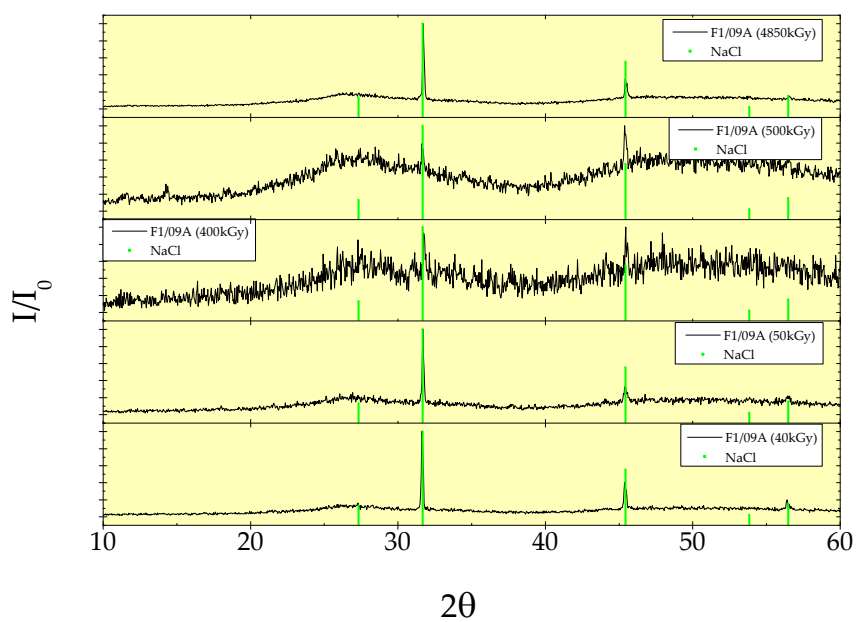


Figura 49. Resultados DRX para dosis absorbidas entre 40 – 4850 kGy para la muestra F1/09A

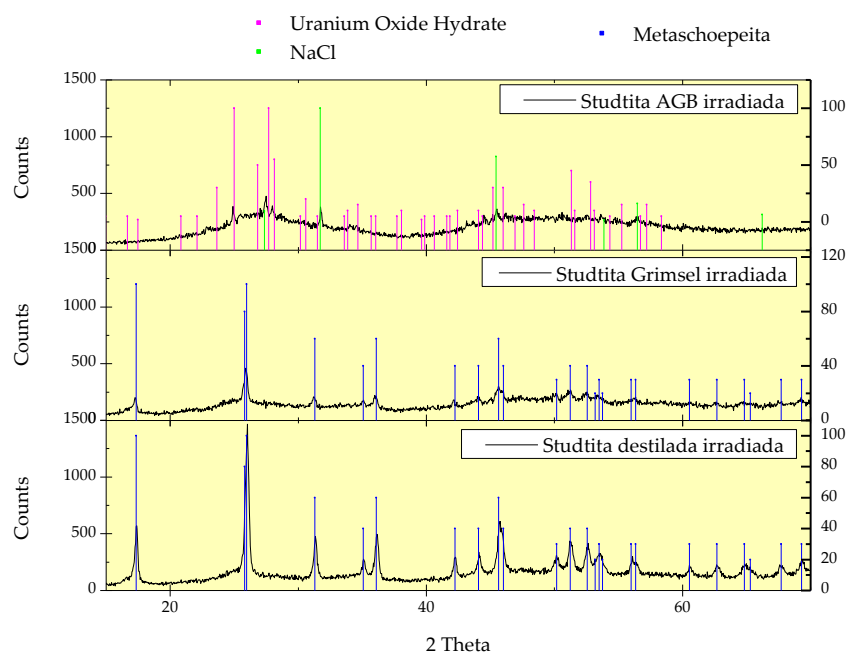


Figura 50. Caracterización de DRX de las muestras irradiadas después de 3 años

4.1.3.2 Evolución del área superficial específica con la dosis total absorbida

En este apartado se describe el estudio realizado de la evolución del SSA con la dosis total absorbida, de esta manera se podrá determinar cómo se modifica la intercara de combustible y, por ende, cuál será el proceso de alteración (lixiviación) de la fase en el campo próximo de un AGP (Iglesias, 2009).

La Figura 51 recopila los resultados medidos para cada una de las muestras a distintos estadios de irradiación. A partir, de dichos datos se puede estudiar cómo evoluciona este parámetro, SSA, con la dosis absorbida y en función del medio empleado en su síntesis. Las medidas realizadas muestran un comportamiento de este parámetro dependiente de la fase dominante, es decir, para los valores de dosis en los que la fase metastudtita es estable (Figura 44 - Figura 50) las variaciones serán mínimas (Figura 51). Si se centra el estudio en los resultados de las fases obtenidas en los medios de síntesis destilada y Grimsel, el comportamiento es muy similar, observándose un valor de SSA prácticamente constante y coincidente con el intervalo de estabilidad donde la fase metastudtita es estable. Cuando las muestras pasan a ser mayoritariamente amorfas (Dosis absorbidas > 4850 kGy), el valor de la superficie específica disminuye rápidamente como consecuencia de los procesos de pérdida del agua estructural que, a su vez producirá la rotura de la estructura del material y a la aglomeración del polvo (descritos con anterioridad). Hecho fácilmente contrastable en las macrografías realizadas de las

fases sintetizadas y su variación en función de que se trate de muestras irradiadas o sin irradiar (ver Figura 32 - Figura 34 y Figura 52 - Figura 54).

En el caso de los valores medidos en la fase sintetizada en AGB, se observa (Figura 51) que los valores determinados de SSA son significativamente inferiores a los de los otros medios; hecho que podría justificar que el efecto de la radiación no produzca cambio muy significativos en la SSA superficie, y esta sólo disminuye ligeramente.

La evolución medida indica una disminución del SSA de la fase con la dosis total absorbida, lo cual podría suponer un efecto protector desde el punto de vista de la lixiviación del material, ya que la disminución del SSA del material implica una menor superficie de contacto entre la fase secundaria y el agua subterránea que pueda entrar en contacto con la fase formada en la superficie del combustible, lo que supondrá una menor alteración del material y por ende una mayor estabilidad del combustible nuclear irradiado.

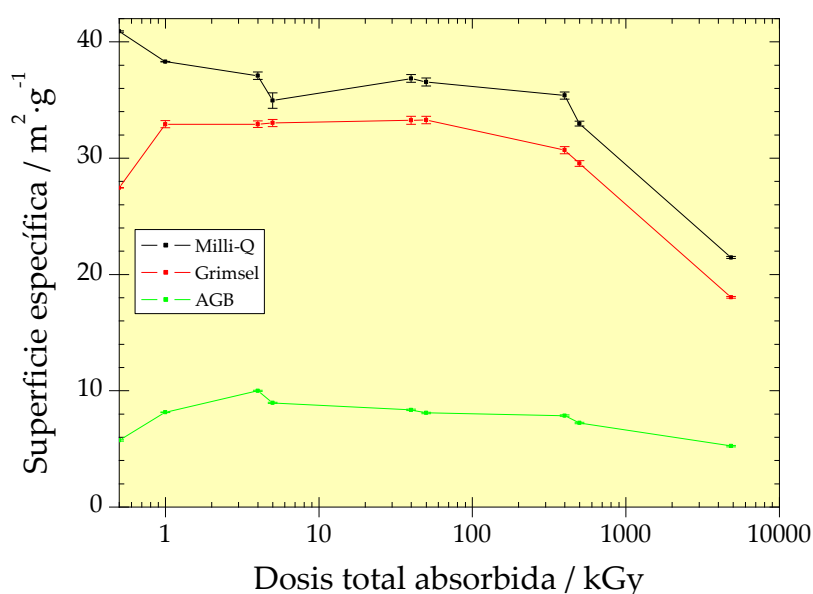


Figura 51. Evolución de la SSA de la studtita con la tasa de dosis



Figura 52. Studtita precipitada en agua desionizada irradiada



Figura 53. Studtita precipitada en agua subterránea Grimsel irradiada



Figura 54. Studtita irradiada precipitada en agua granítica bentonítica (AGB)

4.2 Efecto del proceso de medida del área superficial específica en la estabilidad de la studtita

Al observar la deshidratación de la studtita a metastudtita que se producía durante la determinación de la SSA en las muestras sintetizadas (ver capítulo 4.1.1.1), se ha realizado un estudio más completo para determinar la causa de la descomposición de la studtita a metastudtita, y los efectos que pueden suponer en el resto de los estudios donde es imprescindible la determinación de la SSA para su realización.

En las Figuras 55 a 59, se pueden ver los resultados de la caracterización con DRX antes y después de determinar la SSA. Como ocurría con los estudios de estabilidad frente a la irradiación la estabilidad de la fase studtita varía con respecto al medio utilizado en las síntesis. En la Figura 55 se puede ver que la studtita destilada se transforma completamente en metastudtita, lo mismo ocurre con la studtita sintetizada en AGB (Figura 59). En cambio la studtita sintetizada en agua Grimsel (Figura 57), pierde parte de la hidratación por lo que la fase continúa siendo mayoritariamente studtita.

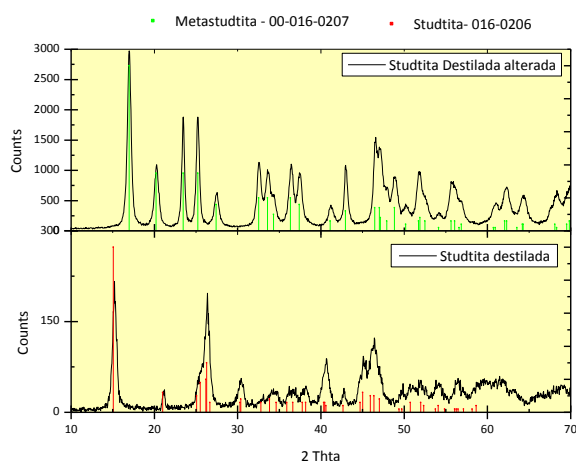


Figura 55. Transformación de studtita a metastudtita al mediar la SSA

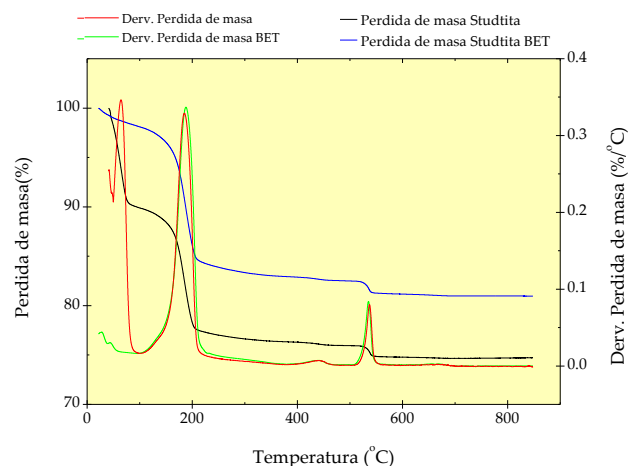


Figura 56. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita tras la medida de SSA

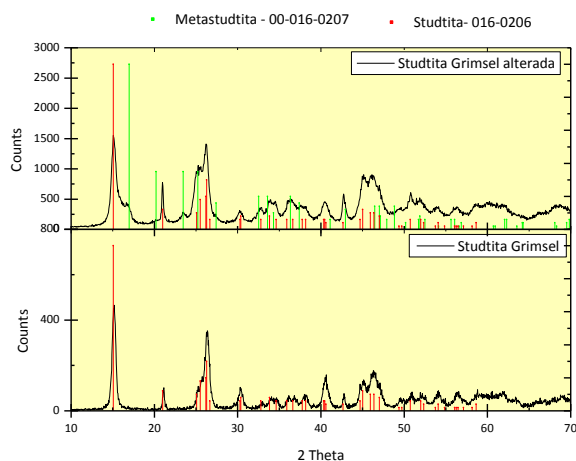


Figura 57. Transformación de studtita a metastudtita al medir la SSA

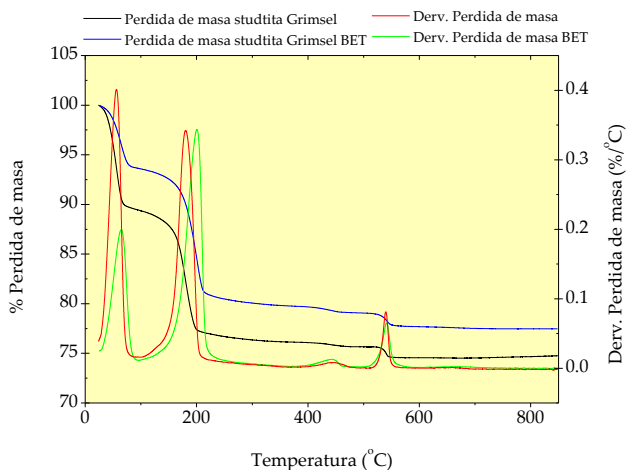


Figura 58. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita Grimsel tras la medida de SSA

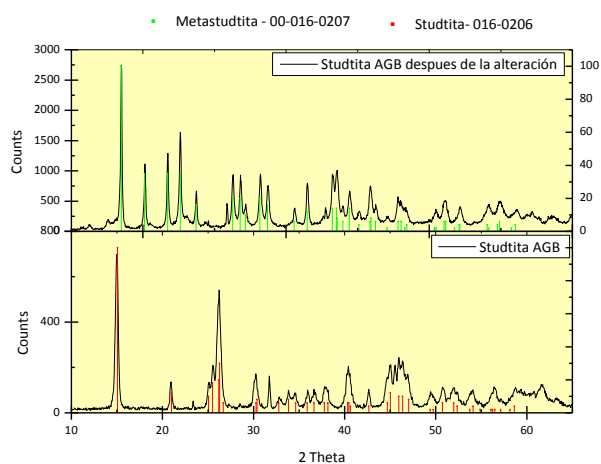


Figura 59. Transformación de studtita a metastudtita al medir la SSA

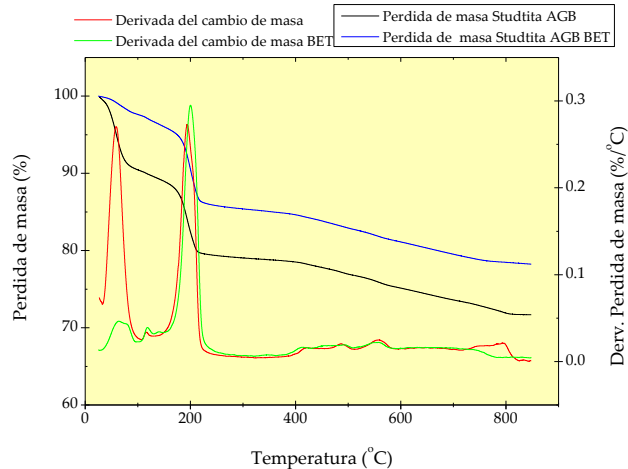


Figura 60. Diferencia de la pérdida de masa en la studtita AGB tras la medida de SSA

Para caracterizar la pérdida de agua asociada en cada muestra se analizaron mediante un análisis termogravimétrico las muestras antes y después del análisis. En las Figura 56, Figura 58 y Figura 60 se representa el análisis termogravimétrico de la studtita en diferentes medio antes y después de la determinación de SSA. En todos los casos se puede observar que la descomposición térmica de la studtita se produce en cuatro etapas, las misma observadas por Sato en 1961 (Sato, 1961) y se recoge en la Tabla VIII. Sin embargo al determinarse la SSA de la muestra sometida a la medida del SSA desaparece parcial o totalmente la primera etapa de descomposición, es decir la studtita pierde parcial o totalmente el agua de hidratación que forma parte de su estructura. En la Tabla VIII, se presentan los resultados del análisis antes y después de la determinación de SSA. En todos los casos la pérdida de masa es de un $\approx 6\%$ para las muestras de studtita sintetizadas en agua desionizada y agua AGB y de un $\approx 3\%$ en agua Grimsel. En la primera etapa que es la que se produce la diferencia de pérdida de masa mayor, este dato podría indicar que el proceso de desgasificación de la muestra produce una alteración de la estructura combinándose las etapas de descomposición 1 y 2 descritas en la Tabla VIII.

Tabla VIII. Análisis termogravimétrico de la studtita precipitada en diferentes medios antes y después de la determinación de la SSA

Medio	Pérdida total de masa / %	Pérdida total de masa SSA /%	Pérdida de masa Primera etapa /%	Pérdida de masa Primera etapa SSA /%
Desmineralizada	25.08	19.03	9.92	1.55
Grimsel	25.25	22.52	10.57	6.4
AGB	28.27	21.76	9.97	2.37

Las transformaciones observadas se pueden atribuir al proceso de desgasificación de la muestra previo a la medida de la superficie específica. En el proceso de desgasificación se mantiene la muestra una $P = 25 \mu\text{m Hg}$ durante 60 min. Lo que producirá la pérdida total o parcial del agua de hidratación. Para determinarlo se ha realizado un estudio mediante DRX vacío a una presión de 0.05 mm Hg. En la Figura 61, se observa la caracterización de las muestras a vacío. La fase inicial studtita observada en la Figura 35, pierde por acción del vacío dos moléculas de agua, agua intersticial que mantiene unida la estructura interlamina, transformándose a metastudtita a temperatura ambiente.

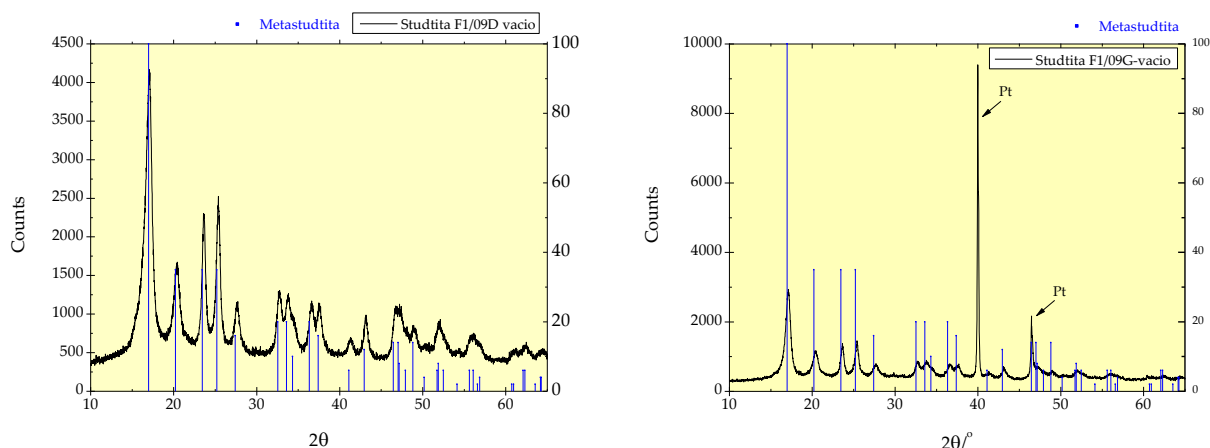


Figura 61. Transformación de studtita a metastudtita en vacío, muestra sintetizadas en agua desionizada y agua subterránea Grimsel

4.3 Estudios de solubilidad

En este apartado se presentan los resultados obtenidos en los ensayos estáticos en medio oxidante (al aire), realizados para el estudio de la solubilidad de la studtita. El fundamento de estos estudios de solubilidad es poder conocer si la studtita se comporta como una fase secundaria protectora del combustible nuclear irradiado.

4.3.1 Influencia del medio de síntesis en la solubilidad de la studtita

El objetivo de estos ensayos es determinar cuál es la influencia del medio de síntesis en la estabilidad de la studtita, para ello se somete a la muestra a un ensayo de lixiviación en dicho medio lo cual permitirá determinar la velocidad de lixiviación de esta fase. La evolución de la concentración de U en disolución se puede observar en la Figura 62. El estudio comparativo de los distintos medios revela que cuanto mayor es la fuerza iónica del medio, la [U] en solución procedente la disolución de la studtita aumenta. Estos resultados son consecuencia de la mayor concentración de carbonatos en disolución y son de gran interés para establecer cuál será el efecto protector de esta fase, pero habrá que tener también en cuenta el efecto de la radiación en la estabilidad de la fase studtita.

Como ocurría con los ensayos de estabilidad frente a la radiación, los ensayos han agrupado por un lado los realizados en agua desionizada y Grimsel y por otro AGB. El primer grupo (Destilada y Grimsel) la [U] aumenta rápidamente en las primeras 95 h de ensayo, a partir de ese valor se la velocidad de disolución de la studtita disminuye manteniéndose prácticamente constante hasta el final del ensayo. En el caso del ensayo realizado en agua AGB,

también se produce un aumento rápido de la $[U]$ al principio del ensayo (primeras 30 h), posteriormente disminuye la concentración manteniéndose más o menos constante hasta 500 h donde comienza a aumentar de nuevo. Esto podría indicar que se ha producido la precipitación de una nueva fase secundaria.

Es necesario remarcar que el medio en el que se ha realizado el ensayo va influir de manera significativa en la $[U]$ final. Hay que tener en cuenta que la presencia del ion carbonato favorece la disolución del U debido a su capacidad complejante, lo que produce un incremento en la solubilidad del U y en la velocidad de disolución del UO_2 y del SF, inhibiendo la formación y precipitación de fases secundarias (Casas et al., 1998; Giménez et al., 2005b; Hossain et al., 2006; Keech et al., 2011; Röllin et al., 2001; Shoesmith, 2000a). Por lo que aunque el medio de síntesis fuera el mismo la $[U]$ siempre sería superior en el medio donde la composición de carbonatos fuera mayor en estos ensayos corresponde al agua AGB.

La caracterización mediante DRX de las muestras utilizadas en el ensayo (Figura 64 - Figura 66) no ha permitido verificar la hipótesis de la precipitación de una nueva fase secundaria. Únicamente se observa una variación en el ensayo en agua Grimsel (Figura 65) donde la fase metastudtita, componente minoritario al inicio del ensayo, se transformaba en studtita, volviendo a recuperar el agua de hidratación perdida durante la determinación de SSA, este proceso de rehidratación y formación de la studtita fue descrito también por (Forbes et al., 2011; Giammar and Hering, 2002).

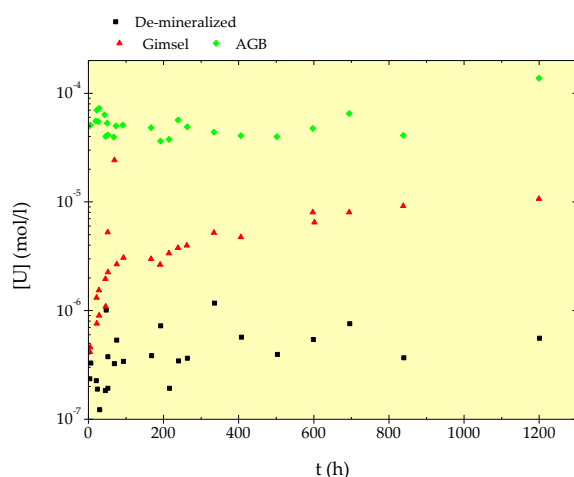


Figura 62. Influencia del medio en la solubilidad de la studtita

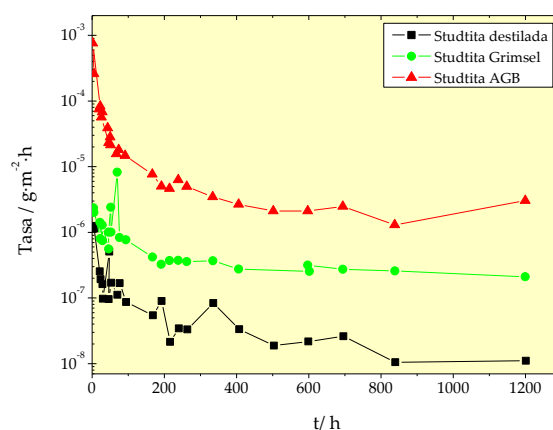


Figura 63. Influencia del medio en la tasa de disolución de la studtita

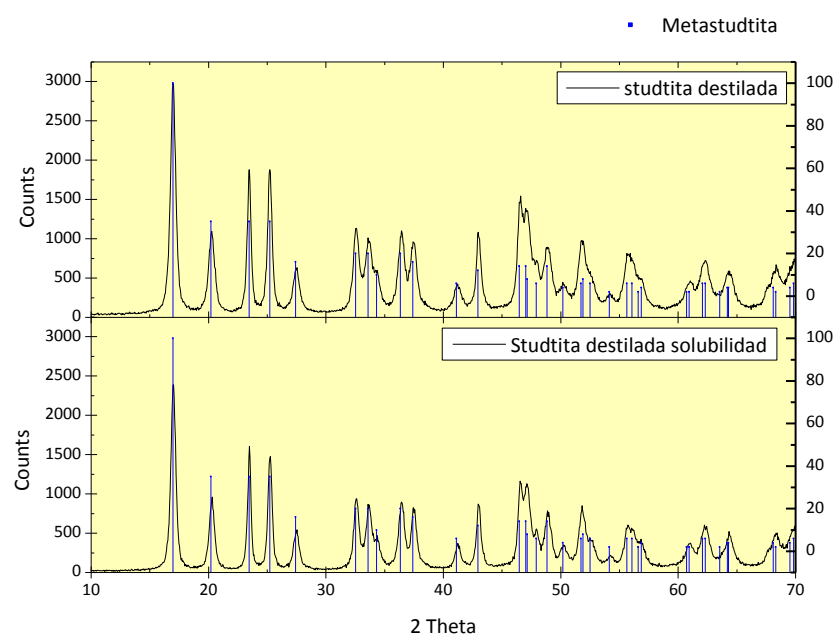


Figura 64. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en agua destilada antes y después del ensayo de solubilidad

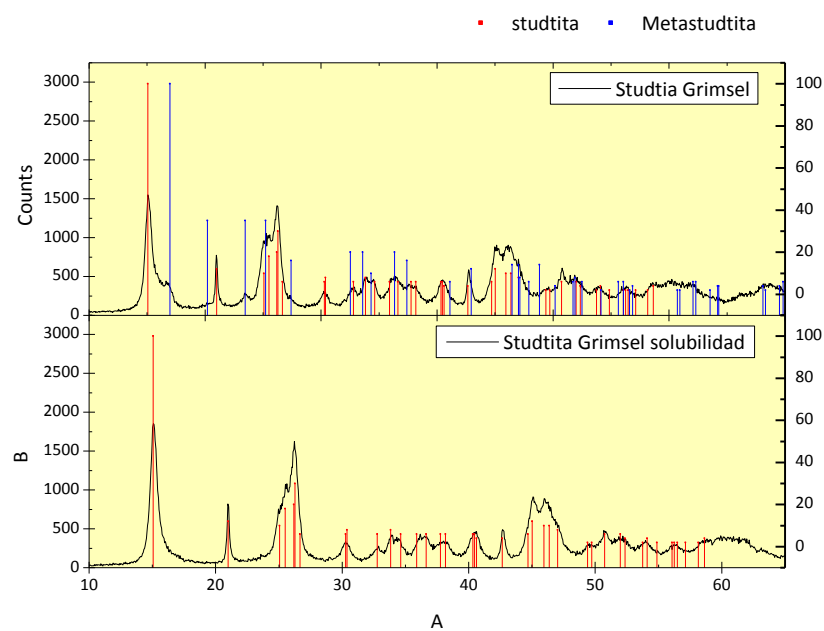


Figura 65. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en agua Grimsel antes y después del ensayo de solubilidad

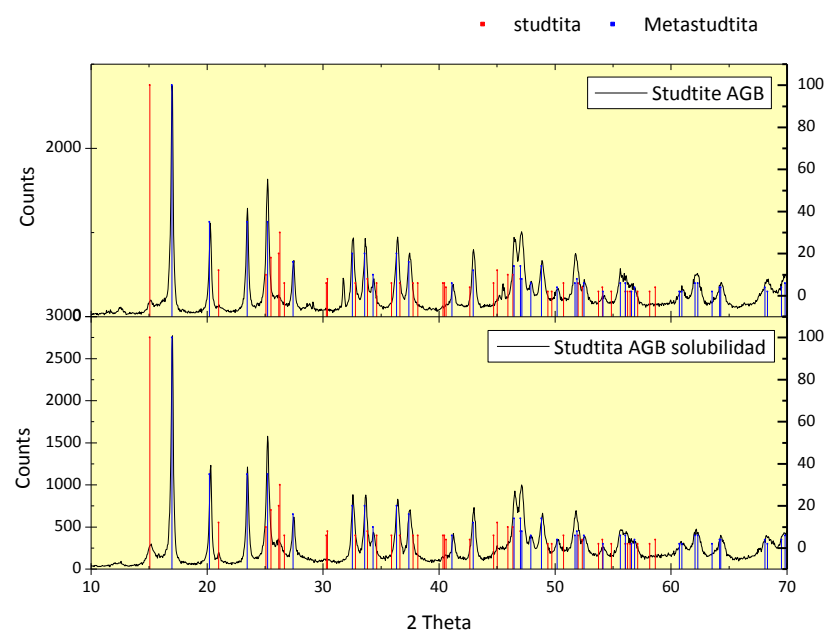


Figura 66. Caracterización mediante DRX de la fase sintetizada en AGB antes y después del ensayo de solubilidad

Los resultados presentados en este trabajo de investigación permiten concluir que la presencia de iones en solución como el ion carbonato durante el proceso de síntesis, afecta a la estabilidad aumentando la velocidad de disolución de la studtita como se puede constatar en la Figura 63, donde se compara la tasa de disolución de la studtita en distintos medio. La tasa de disolución de la studtita obtenida a partir de la [U] en función del tiempo se representa en la Figura 62. En el período inicial y a tiempos de reacción bajos, se produce un aumento rápido de la [U] en disolución que coincide con una tasa de disolución muy alta. El valor de la tasa disminuye a medida que aumenta el tiempo de ensayo. Permanece prácticamente constante el final del ensayo. Dado que los ensayos se realizan en condiciones de ausencia de H_2O_2 , por lo que se supone que no se producen procesos de precipitación superficial de studtita (Kubatko et al., 2003), pero sí se alcanzaría un valor de [U] cercana al de equilibrio en el caso de AGB.

Los resultados obtenidos de [U] en solución muestran que al final de los ensayos se alcanza un valor estacionario más o menos estable lo que ha permitido calcular un valor de concentración de al final de U(VI) en solución. En la Tabla IX, se resume el valor medio de [U] en cada uno de los medios.

Tabla IX. Valor medio de la [U] en solución para distintos medios

Medio lixiviante	[U] _{media} / mol/l
Destilada	$5.30 \cdot 10^{-7}$

Medio lixiviante	[U] _{media} / mol/l
Gimsel	$7.47 \cdot 10^{-6}$
Granítico bentónica	$5.93 \cdot 10^{-5}$

En el apartado 5.1 se discutirán de manera más detallada los resultados tanto de caracterización del sólido lixiviado, los valores de [U] y si esta fase podría tener un efecto protector del SF.

4.3.2 Influencia del pH en la solubilidad de la studtita

A continuación, se realizó un estudio de la influencia de la variación del pH en la solubilidad de la studtita. En este caso, la experimentación fue realizada con la fase sintetizada en AGB. Los resultados obtenidos de la variación de la [U] con el tiempo y pH se pueden ver en las Figura 67 -Figura 68. En la Figura 67, correspondiente al ensayo de disolución con variación de pH, se observa como la [U] en valores de pH en torno a la neutralidad es menor, aumentando para pH extremos ya sean ácido o básico, estos resultados muestran que la solubilidad de la studtita se modificará con el pH, aumentando para pH ácidos o muy básicos.

Paralelamente a este ensayo se realizaron una serie de ensayos de referencia (ver Figura 68) en el mismo medio y se observa que la [U] permanece prácticamente constante durante los 170 d de ensayo. Estos ensayos son réplica pero a larga duración de los ensayos descritos en el punto anterior en el que se estudió la solubilidad de la studtita durante 1200 h.

Si comparamos ambos resultados, se observa que la [U] a pH neutro en el ensayo de variación de pH es muy similar a la [U] media de uranio, cuyo pH se mantiene mas o menos constante durante todo el ensayo a un valor de 7.4 ± 0.1 . La variación del pH afecta a la estabilidad de la fase favoreciendo la disolución de la misma y la formación de complejos de uranilo y la estabilidad de los mismos. Como se explicará en el Capítulo 5.1, donde se utilizarán códigos que permiten estimar el comportamiento del studtita en contacto con el agua.

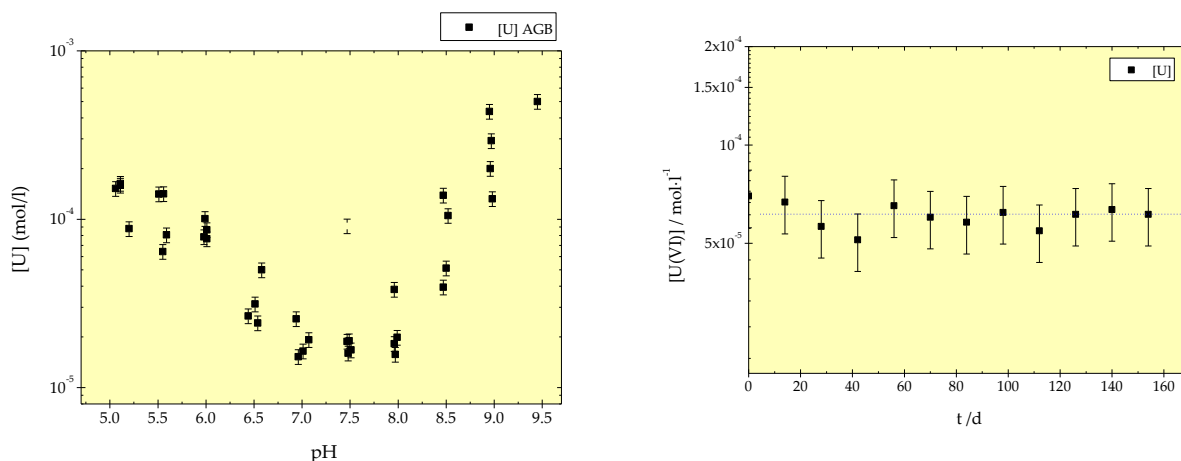


Figura 67. Variación de la concentración de uranio en función del pH

Figura 68. [U] en función del tiempo studtita AGB (170 d)

4.3.3 Influencia de la irradiación γ en la solubilidad de la studtita.

Como se explicó en el apartado 3.2, la radiación γ produce cambios estructurales transformando la fase studtita en una fase mayoritariamente amorfa (ver Figura 44 a Figura 49) además de cambios en la superficie específica (ver Figura 51). Debido a estos cambios se verá afectada la solubilidad y, por lo tanto, la [U] en solución. A continuación se analizan los resultados experimentales obtenidos en los ensayos de solubilidad de las muestras irradiadas.

En la Figura 69, se pueden observar los resultados obtenidos para cada medio. En este ensayo el medio de síntesis no es determinante en la [U] en solución. Ya que el valor de la concentración en solución de la fase sintetizada en agua Grimsel es inferior al del agua destilada. En general se puede decir que la fase studtita irradiada se disuelve rápidamente al inicio del ensayo (primeras 100 h). Una vez alcanzada la máxima concentración en solución en los ensayos en AGB y Grimsel, se observa que la concentración de uranio disminuye lo que podría estar relacionado con la precipitación de fases secundarias. Como ya se observó en los ensayos de influencia del medio de síntesis, es decir la presencia de carbonatos favorece la disolución de la fase debido a su capacidad complejante, muestra sintetizada en AGB.

La caracterización de las muestras mediante DRX tras los ensayos (ver Figura 71 - Figura 73) ha mostrado que en todos los casos se ha producido un cambio de fase durante el ensayo. En los ensayos realizados en agua Grimsel y destilada, es necesario destacar la transformación de la fase mayoritaria, un uranilo con 0.8 moléculas de H_2O , a metaschoepita. Es decir en medio acuoso la fase recupera parte de su hidratación inicial perdida durante los ensayos de irradiación. Como componente minoritario de la muestra aparece la studtita, la formación de

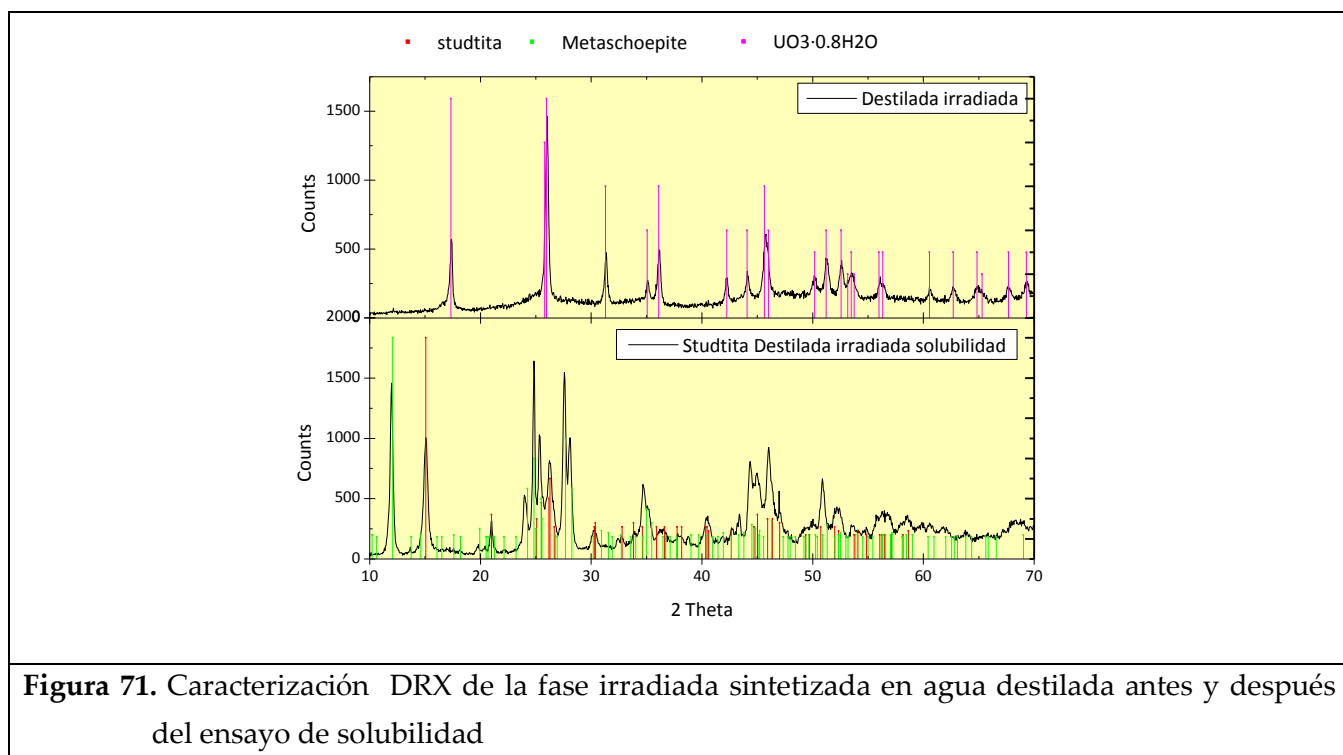
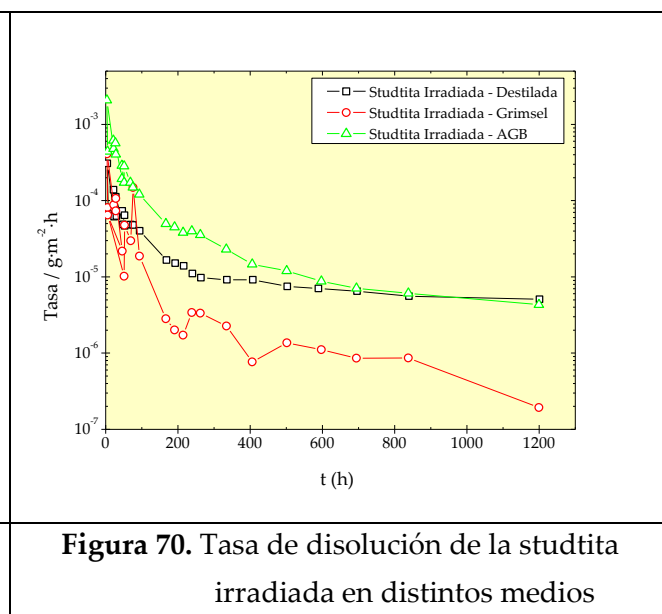
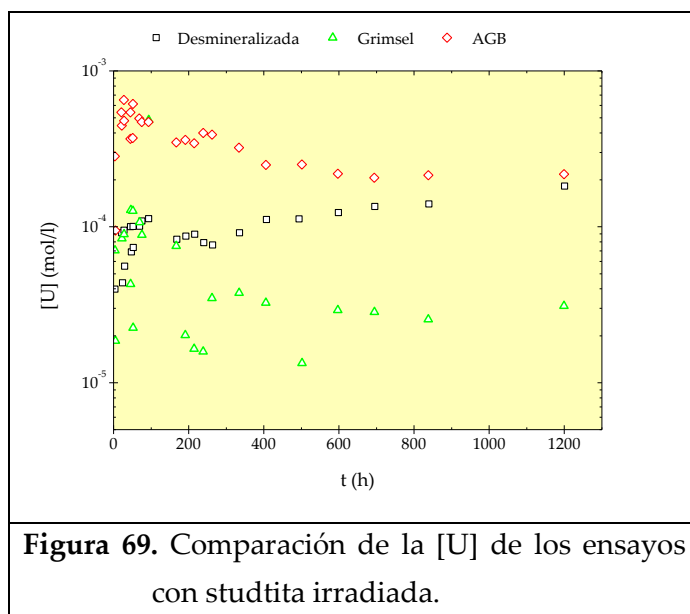
esta fase podría atribuirse a su precipitación como fase secundaria, ya que en el caso del ensayo realizado en agua Grimsel (Figura 72), se observa la disminución de la [U] en disolución (Figura 69).

En la Figura 74, se comparan los resultados obtenidos en los ensayos de solubilidad de la studtita irradiada y sin irradiar. Independientemente del medio de síntesis las transformaciones de fase asociadas a la irradiación de la studtita, hacen que esta se disuelva con mayor facilidad. Aumentado en todos los casos la [U] respecto a la fase sin irradiar. Aumentando de media la concentración en solución de tres órdenes de magnitud para la fase pura, dos órdenes de magnitud para la fase sintetizada en agua Grimsel y un orden de magnitud para la fase sintetizada en AGB. Según estos datos se puede decir que las transformaciones de fase, amorfización de la fase y posterior recristalización, después de 3 años, a metaschoepita determinará la estabilidad frente al lixiviante y la [U] en solución.

Para los ensayos en agua AGB, se observó un cambio total en la naturaleza de la muestra. En primer lugar se produce la disolución del NaCl procedente del medio utilizado en la síntesis, seguido de la transformación de la fase inicial (hidratación) y precipitación como fase secundaria de la metaschoepita. Los cambios microestructurales observados afectan a los valores de la [U] en solución, pese a que los ensayos se realizaron durante un corto periodo de tiempo, lo que permite suponer que si los ensayos se realizaran a más largo plazo se produciría en los medios acuosos con iones (AGB y Grimsel) la precipitación de fases secundarias estables como la becquerelita, etc.

En cambio cuando el medio sea agua destilada la metaschoepita, se transformará completamente en studtita como ya se había observado (Forbes et al., 2011; Giammar, 2001; Sandino and Grambow, 1994). La poca diferencia entre el valor de la [U] en disolución de la muestra irradiada y sin irradiar indicaría que, pese a la influencia de la composición de la fase, la presencia de carbonatos en el medio favorece la disolución de los minerales de uranio, independientemente del tipo de mineral que sea. Al comparar las tasas de disolución (Figura 75) se observa que la velocidad de disolución siempre es mayor en el caso de las muestras irradiadas. Estos resultados ratifican el análisis realizado de la Figura 74

La transformación a metaschoepita de la studtita precipitada con agua destilada, una fase más soluble que la studtita, hace que la variación de la concentración en solución irradiada y sin irradiar sea mucho mayor que en las otras dos muestras. Que son muestras mayoritariamente amorfas. Como se puede ver en la caracterización de las muestras antes y después del ensayo mediante DRX (Figura 71 - Figura 73).



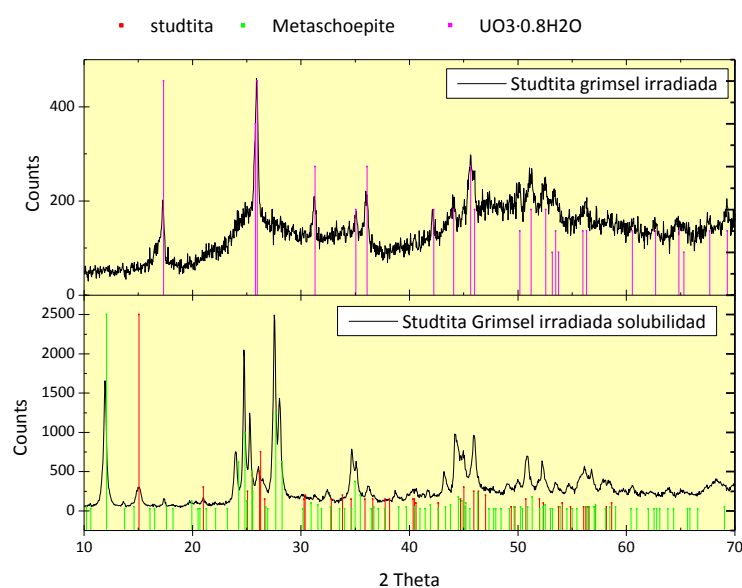


Figura 72. Caracterización DRX de la fase irradiada sintetizada en agua Grimsel antes y después del ensayo de solubilidad

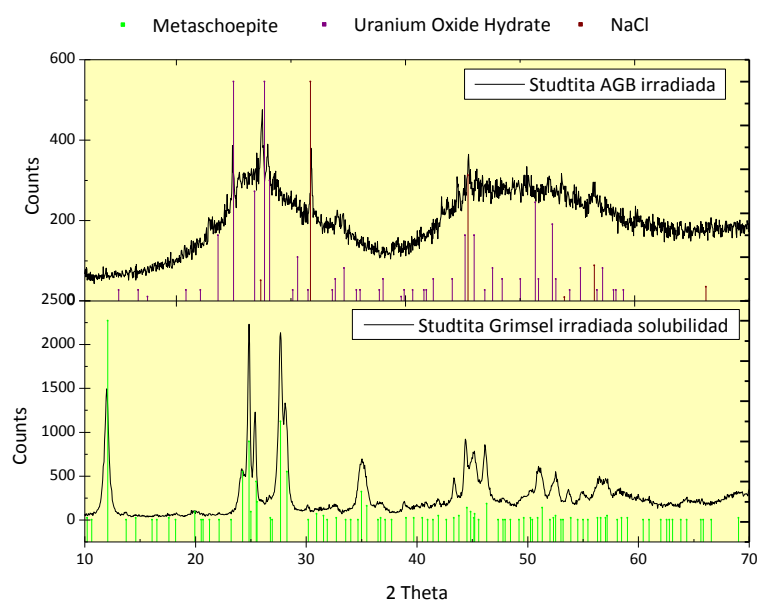


Figura 73. Caracterización mediante DRX de la fase irradiada sintetizada en AGB antes y después del ensayo de solubilidad

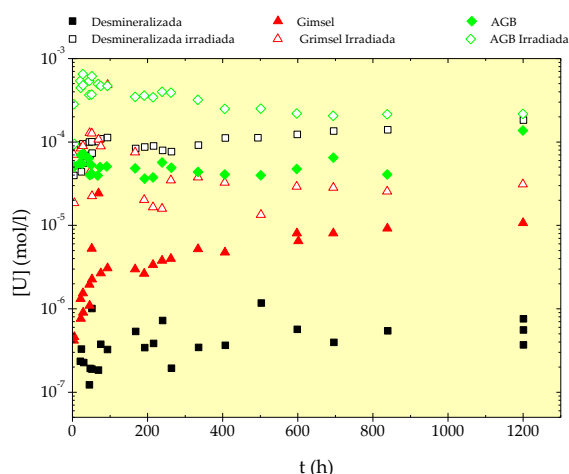


Figura 74. Comparación de la $[U]$ para los ensayos de solubilidad realizados en distintos medios con la studtita irradiada y sin irradiar.

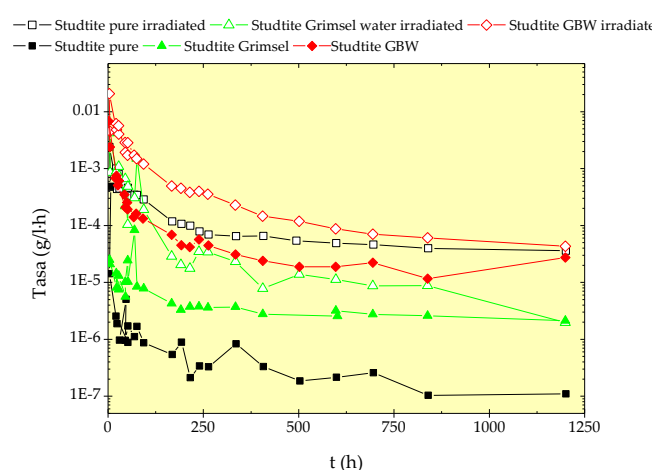


Figura 75. Comparación de tasa de disolución para los ensayos de solubilidad realizados en distintos medios con la studtita irradiada y sin irradiar

4.4 Coprecipitación de studtita con lantánidos y/o Th

Los trabajos realizados por Hanson et al. y McNamara et al. en donde el análisis radioquímico de la studtita y metastudtita formada como fase secundaria que mostró la incorporación de radionucleídos (RN en adelante) en su estructura (Hanson et al., 2005; McNamara et al., 2005). En esta apartado se estudia la capacidad de incorporación de RN que tendría la studtita, al precipitar sobre la superficie del material (uno de los objetivos que se plantearon al inicio de la investigación). Para ello se estudió la incorporación de lantánidos y Th como análogos de los actínidos (Choppin, 1999; Eisenbud et al., 1984; Krauskopf, 1986) que se producen en el combustible durante su quemado en el reactor (Figura 4 y Figura 5).

4.4.1 Síntesis de la fase secundaria Studtita coprecipitada

La síntesis de studtita coprecipitada con lantánidos se realizó a partir de la modificación del procedimiento de síntesis empleado por los siguientes autores Kim et al, Kubatko et al, Friese et al. y Douglas et al. (Douglas et al., 2005a; Friese et al., 2004; Kim et al., 2011; Kubatko et al., 2003). Para la síntesis se partió de una disolución 0.1 M de $UO_2(NO_3)_2$ (precipitada a partir de una disolución en HNO_3 de UO_2) donde se añadió una relación variable Th y/o lantánidos entre un 2 y un 20 % molar respecto del U. Para conseguir la precipitación de la fase studtita se utilizó un medio con exceso de H_2O_2 . La precipitación se realizó a temperatura ambiente con un tiempo medio de síntesis entre 3 h y 1 semana, los precipitados se filtraron con filtros de ultracentrifuga

Amicon® Ultra 3K device 3000 NMWL (Nominal Molecular Weight limit) En la Tabla X se detallan las fases formadas, la relación U/elemento empleada y el tiempo de síntesis.

Tabla X. Condiciones de síntesis de las para cada fase coprecipitada

Nombre	Medio de síntesis	Elemento incorporado	U/Elemento % mol.	Tempo de síntesis /h
SDTh-pH	Agua destilada	Th	0.3	3
SDTh-3h	Agua destilada	Th	0.3	3
SDTh-1d	Agua destilada	Th	0.3	24
SDTh-3d	Agua destilada	Th	0.3	72
SDTh-1s	Agua destilada	Th	0.3	168
SEu	Agua destilada	Eu	2	3
SSm	Agua destilada	Sm	2	3
SNd	Agua destilada	Nd	2	3
STh	Agua destilada	Th	2	96
2-SEu	Agua destilada	Eu	2	96
2-SSm	Agua destilada	Sm	2	96
2-SNd	Agua destilada	Nd	2	96
SDThNd	Agua destilada	Th, Nd	0.3% Th y 2% Nd	96
SDThEu	Agua destilada	Th, Eu	0.3% Th y 2% Eu	96
SGd	Agua subterránea Grimsel	Gd	3	72
SGd10	Agua subterránea Grimsel	Gd	15	72
STh10	Agua subterránea Grimsel	Th	20	72
SGTh-3h	Agua subterránea Grimsel	Th	0.4	3
SGTh-1d	Agua subterránea Grimsel	Th	0.4	24
SGTh-3d	Agua subterránea Grimsel	Th	0.4	72
SGTh-1s	Agua subterránea Grimsel	Th	0.4	168
SGEu	Agua subterránea Grimsel	Eu	2	96
SGSm	Agua subterránea Grimsel	Sm	2	96
SGNd	Agua subterránea Grimsel	Nd	2	96
SGThNd	Agua subterránea Grimsel	Th, Nd	0.4% Th y 2%Nd	96
SGThEu	Agua subterránea Grimsel	Th, Eu	0.4% Th y 2%Eu	96

4.4.2 Caracterización de las fases coprecipitadas

4.4.2.1 Caracterización mediante DRX

Con el objetivo de identificar la fase precipitada esta se caracterizó mediante DRX. Los difractogramas obtenidos fueron analizados con el programa HighScore v. 3.0.4 de PANalytical (PANalytical, 2011) con el que se determinaron los máximos de difracción que, a su vez fueron

comparados con las fichas ICSI. Los resultados muestran que en todos casos precipitó la fase studtita. El análisis de los difractogramas ha mostrado que la cristalinidad de la muestra varía al modificarse las condiciones de síntesis (tiempo, medio de síntesis y elemento incorporado).

Los difractogramas obtenidos para cada una de las muestras precipitadas se recopilan en las Figura 76 a Figura 84. Su análisis permite demostrar que en todos los casos se conseguía la precipitación de la studtita, el medio de síntesis y el uso de distintos elementos traza no afectaban a la precipitación de la fase mayoritaria studtita.

A continuación se van a discutir cada uno de los difractogramas de las fases precipitadas de manera independiente para cada medio de síntesis. En el caso de las muestras precipitadas en agua destilada (ver Figura 76 a Figura 80) no se observan modificaciones por la adición de un u otro elemento. Además, se constató que la cristalinidad de las muestras mejora con el tiempo de síntesis. La muestra DSTh-1s (ver Tabla X para condiciones de síntesis) tiene una mayor cristalinidad que las muestras en las que la precipitación se realizó durante menos tiempo, como se puede confirmar en la Figura 77. En la Figura 80, se puede observar la única muestra en la que la presencia de Th produce algún efecto estructural es la muestra STh10, cuya síntesis se realizó a partir de una solución con un 20 %_{molar} de Th; en este caso se observa que aunque precipita la fase studtita su cristalinidad es diferente. La presencia de Th afecta a la fase formada. Lo que podría indicar que la presencia de altas [Th] facilitarían la nucleación y crecimiento de cristales de studtita.

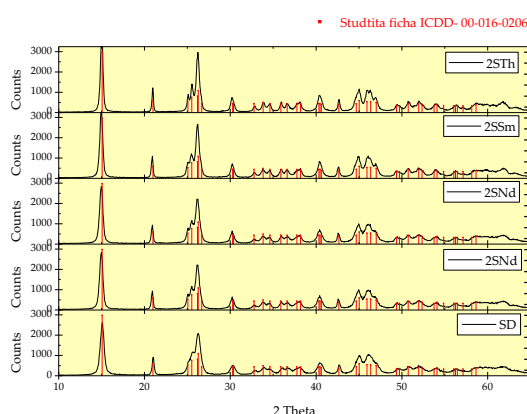


Figura 76. Difractogramas de las fases mixtas con REE. Medio milli-q.

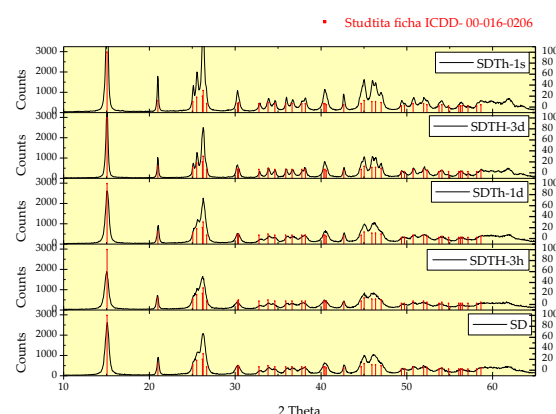


Figura 77. Difractogramas de las fases mixtas con Th. Medio milli-q

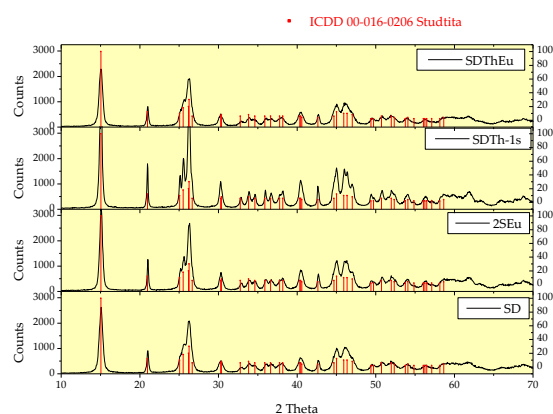


Figura 78. Difractogramas de las fases mixtas con Eu y Th. Medio milli-q

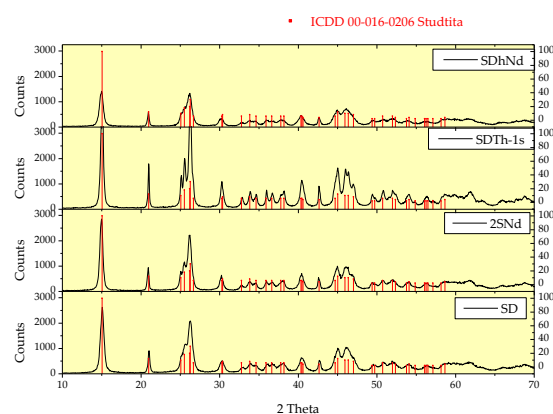


Figura 79. Difractogramas de las fases mixtas con Nd y Th. Medio milli-q

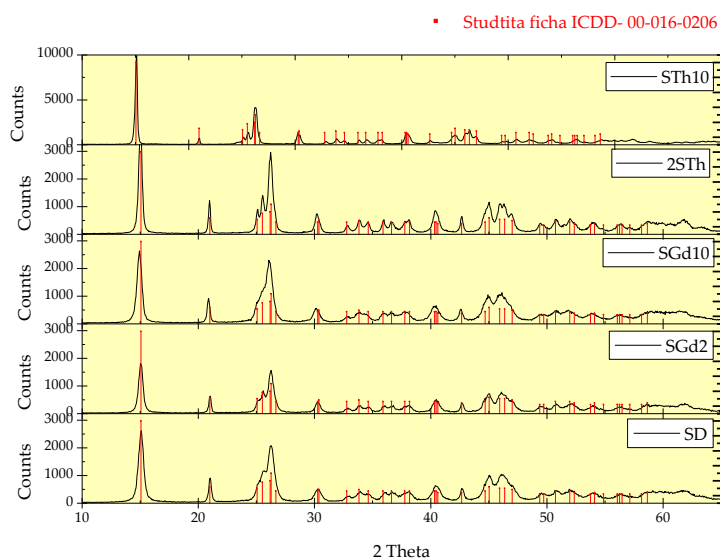


Figura 80. Difractogramas de las fases mixtas con Gd o Th. Utilizando distintas concentraciones de elemento en la solución de partida y medio milli-q.

Los difractogramas obtenidos de las fases mixtas sintetizadas en medio Grimsel se muestran en las Figura 81 a la Figura 84. Al igual que ocurría con las fases sintetizadas en el medio agua desionizada no se constatan cambios significativos en la cristalinidad de la muestra con la adición de elementos traza al medio de síntesis. Solo se observa mejora de la cristalinidad al aumentar el tiempo de síntesis (Figura 82).

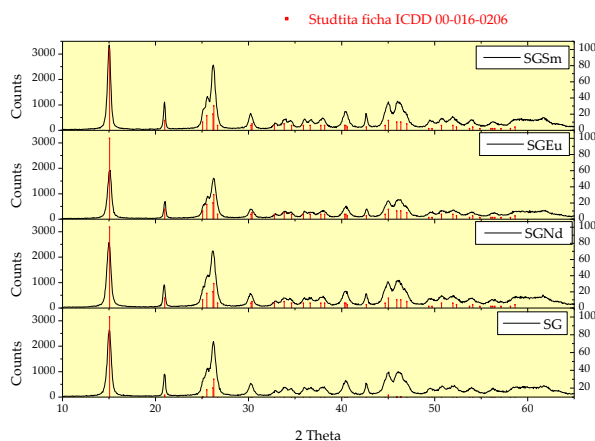


Figura 81. Difractogramas de las fases mixtas con Ln. Medio Grimsel.

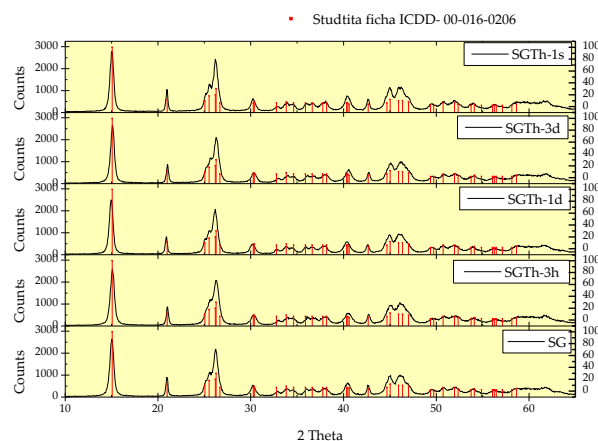


Figura 82. Difractogramas de las fases mixtas con Th. Medio Grimsel

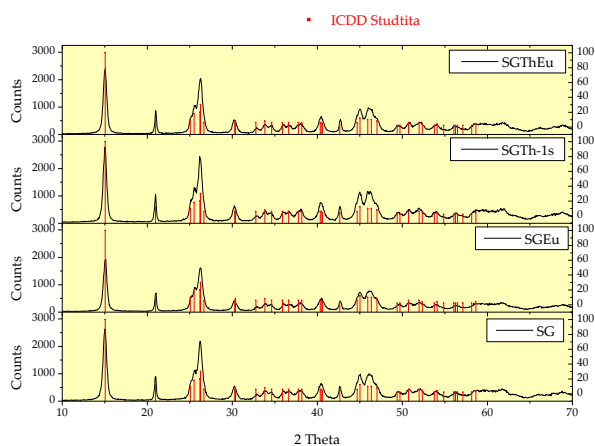


Figura 83. Difractogramas de las fases mixtas con Eu y Th. Medio Grimsel

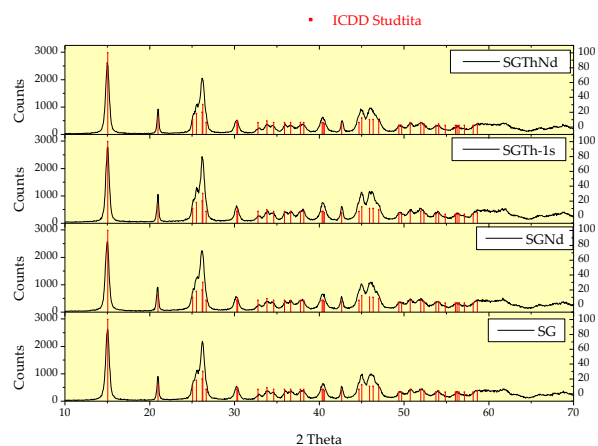


Figura 84. Difractogramas de las fases mixtas con Nd y Th. Medio Grimsel

4.4.2.2 Análisis microscópico - SEM

Mediante el estudio y caracterización por microscopia electrónica de barrido, se pretende observar la existencia de diferencia microestructural o de morfología de formación de los cristales asociada a incorporación de elementos traza de la disolución y su incorporación por coprecipitación en las muestras de studtita sintetizada.

Las micrografías obtenidas de las studtitas sintetizadas (Figura 85 - Figura 93), muestran que los precipitados constituyen un conglomerado de pequeñas partículas lo que da lugar a una superficie muy rugosa y con huecos. Esta observación explicaría el valor tan grande de SSA determinado para estas muestras (ver Figura 51 - Figura 43) y concordante con fases similares

sintetizadas por otros autores (Gregg and Sing, 1982). Al igual que ocurría en la caracterización mediante DRX (a falta de realizar el estudio de la variación de parámetros de red de la celda unidad, que se discutirá en el apartado 4.4.4), esta técnica en la mayoría de los casos no es capaz de discernir diferencias entre las muestras al añadir el elemento traza a la disolución.

En el caso de la fase mixta coprecipitada con Th y Nd (Figura 91) se observa una superficie plana en lugar de rugosa. Este efecto puede estar ligado al proceso de preparación de la muestra donde después del filtrado y separación del polvo precipitado se produjo la aglomeración de los materiales cosa que no ocurrió en las otras muestras.

La muestra preparada a partir de una disolución con un 20 %_{mol.} en Th se observa una microestructura completamente diferente. En la micrografía (Figura 93) se constata una estructura fibrosa con un crecimiento facetado en el eje z en lugar de una estructura de gránulos aglomerados. Esta imagen es un ejemplo característico de la studtita como describió Walenta et al. (Walenta, 1974). Esta diferente microestructura se justifica como consecuencia del exceso en la concentración de H₂O₂ junto con el Th que favorece la precipitación y el crecimiento de cristales, de mayor cristalinidad (Figura 80).

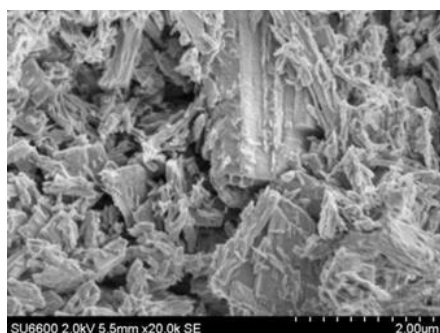


Figura 85. Studtita (AGB)

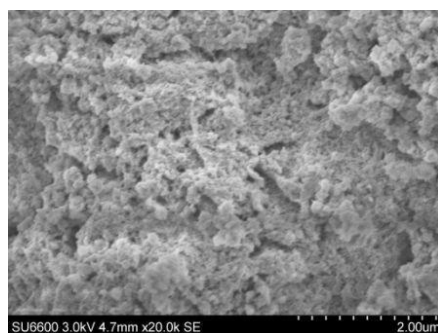


Figura 86. Studtita

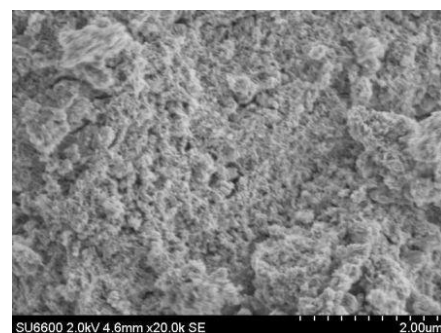


Figura 87. Studtita (Grimsel)

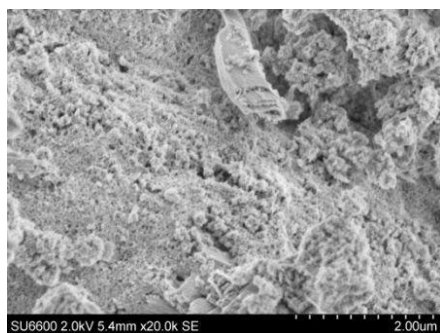


Figura 88. Studtita + Th

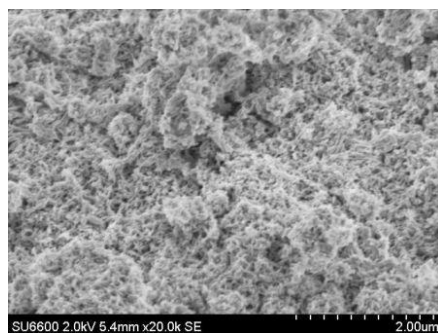


Figura 89. Studtita +Eu

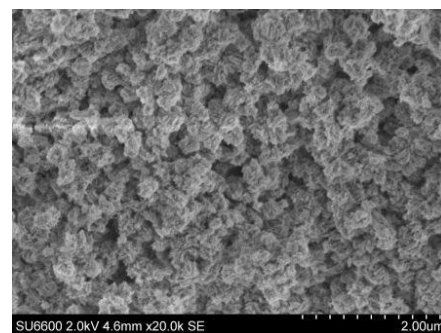
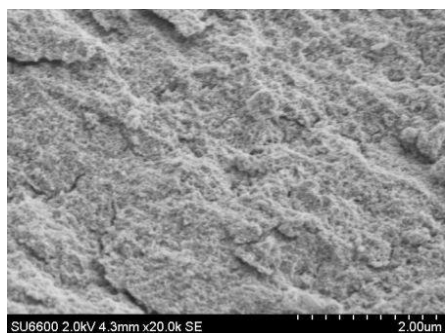
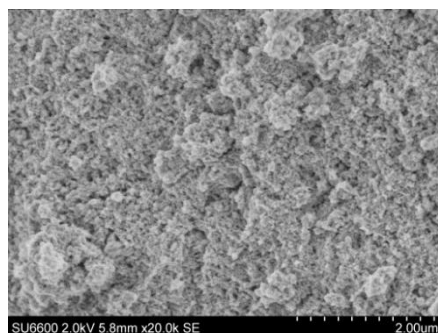
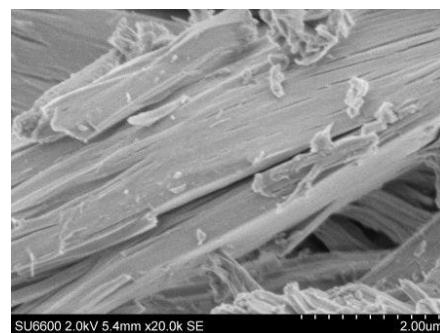


Figura 90. Studtita (Grimsel) +
Sm

**Figura 91.** Studtita +Th + Nd**Figura 92.** Studtita +Th + Eu**Figura 93.** Studtita + Th 20%

4.4.3 Análisis empírico del proceso de coprecipitación

En este apartado se discuten los resultados obtenidos del análisis elemental mediante ICP-MS de las fases mixtas precipitadas. Para ello se procedió a la disolución de las fases en medio ácido y posterior análisis químico, de esta manera se determina cual es la cantidad de elemento incorporado en la studtita durante el proceso de coprecipitación.

En la Tabla XI, se presentan los resultados de incorporación de Th en studtita en función del medio de síntesis, tiempo de precipitación y [Th] en el medio (ver Tabla X de síntesis). Los resultados obtenidos para primera variable estudiada, medio de síntesis (agua Grimsel y agua destilada), demuestran que esta variable no afecta significativamente a la cantidad de Th incorporado en la studtita, es ligeramente superior en medio Grimsel pero siempre en el mismo orden de magnitud.

Tabla XI. Rendimiento de coprecipitación de Th en distintos medios y condiciones de precipitación

Nombre	mol Th/ mol studtita precipitada	Rendimiento coprecipitación / mol Th _i /mol Th ₀	Coeficiente de distribución
SDTh-pH	$7.573 \cdot 10^{-4}$	$2.607 \cdot 10^{-1}$	$5.0845 \cdot 10^{-2}$
SDTh-3h	$2.429 \cdot 10^{-4}$	$8.841 \cdot 10^{-2}$	$1.784 \cdot 10^{-1}$
SDTh-1d	$9.275 \cdot 10^{-4}$	$3.391 \cdot 10^{-1}$	$6.9178 \cdot 10^{-2}$
SDTh-3d ⁴	$1.195 \cdot 10^{-3}$	$1.492 \cdot 10^{-1}$	$4.378 \cdot 10^{-1}$
SDTh-1s	$1.625 \cdot 10^{-3}$	$4.660 \cdot 10^{-1}$	$6.859 \cdot 10^{-2}$
STh	$3.161 \cdot 10^{-3}$	$1.260 \cdot 10^{-1}$	$2.352 \cdot 10^{-2}$
STh-10	$1.823 \cdot 10^{-1}$	$6.373 \cdot 10^{-1}$	$2.879 \cdot 10^{-1}$
SGTh-3h	$1.316 \cdot 10^{-3}$	$3.572 \cdot 10^{-1}$	$5.180 \cdot 10^{-2}$
SGTh-1d	$8.337 \cdot 10^{-4}$	$2.545 \cdot 10^{-1}$	$8.334 \cdot 10^{-2}$
SGTh-3d	$1.1969 \cdot 10^{-3}$	$3.740 \cdot 10^{-1}$	$7.226 \cdot 10^{-2}$

⁴ el rendimiento de la precipitación no solo para Th fue bajo.

Nombre	mol Th/ mol studtita precipitada	Rendimiento coprecipitación / mol Th _i /mol Th ₀	Coeficiente de distribución
SGTh-1s	$1.9029 \cdot 10^{-03}$	$4.781 \cdot 10^{-01}$	$9.331 \cdot 10^{-02}$

El estudio de variable tiempo (Tabla XI) revela que el tiempo de síntesis favorece la incorporación de Th durante la precipitación. Cuanto mayor es el tiempo de síntesis mayor es la cantidad de Th, podría deberse a que un tiempo de síntesis mayor se produce una mayor cantidad de precipitado por lo que aumenta la posibilidad de retención, además el tiempo también podría favorecer la retención en la estructura porosa del Th tanto por procesos de adsorción, como de coprecipitación.

La variación de la concentración inicial de Th en solución favorece la incorporación por lo que aumenta Th en la studtita precipitada. Debido a que la incorporación de Th se producirá al precipitar la studtita es decir cuanto mayor es la cantidad de Th inicial mayor es la posibilidad de que Th quede incluido ya sea en la estructura entre laminas o en los defectos de los mismos (Curti, 1997).

En la Tabla XII, se recopilan los resultados obtenidos de la coprecipitación con lantánidos. La incorporación de REE en studtita es inferior al del Th en un orden de magnitud. Además al contrario que ocurría con el Th, el aumentar el tiempo de síntesis no produce mejora en la cantidad incorporada, siendo incluso inferior el valor a 96 h que a 3 h. De los datos obtenidos se puede deducir que el % Ln incorporado durante las primeras 96 h se redisolvería al aumentar el tiempo de ensayo, lo que indica que será importante el estado de oxidación y la formación de complejos en la incorporación en la studtita. (Finch, 2001).

Tabla XII. Rendimiento de coprecipitación de Ln (Nd, Sm, Gd y Eu) en distintos medios y condiciones de precipitación

Nombre	mol Ln/ mol studtita precipitada	Rendimiento coprecipitación / mol LN _i /mol LN ₀	Coeficiente de distribución
SNd	$2.330 \cdot 10^{-04}$	$1.009 \cdot 10^{-02}$	$4.417 \cdot 10^{-03}$
SEu	$4.030 \cdot 10^{-03}$	$1.015 \cdot 10^{-04}$	$3.280 \cdot 10^{-03}$
SSm	$1.362 \cdot 10^{-03}$	$4.504 \cdot 10^{-02}$	$2.049 \cdot 10^{-02}$
2SNd	$9.293 \cdot 10^{-05}$	$4.569 \cdot 10^{-03}$	$1.058 \cdot 10^{-02}$
2SEu	$9.105 \cdot 10^{-05}$	$4.090 \cdot 10^{-03}$	$1.409 \cdot 10^{-03}$
2SSm	$4.193 \cdot 10^{-05}$	$1.296 \cdot 10^{-03}$	$4.906 \cdot 10^{-03}$
SGd2	$2.452 \cdot 10^{-09}$	$6.126 \cdot 10^{-08}$	$6.998 \cdot 10^{-09}$
SGd10	$1.048 \cdot 10^{-09}$	$5.691 \cdot 10^{-09}$	$7.881 \cdot 10^{-09}$
SGNd	$1.279 \cdot 10^{-04}$	$2.8218 \cdot 10^{-03}$	$1.227 \cdot 10^{-03}$

Nombre	mol Ln/ mol studtita precipitada	Rendimiento coprecipitación / mol LN_i /mol LN_0	Coefficiente de distribución
SGEu	7.851E-05	$1.989 \cdot 10^{-03}$	$7.221 \cdot 10^{-04}$
SGSm	5.048E-05	$1.155 \cdot 10^{-03}$	$6.376 \cdot 10^{-04}$

De manera similar a lo observado en las fases mixtas con el Th, en las fases coprecipitadas en medio Grimsel se produce un ligero aumento de la [Ln] en la studtita. Es importante destacar que el Gd no se incorpora a la estructura con independencia de la [Gd] en la solución inicial.

La Tabla XIII, resume los valores de concentración de Th y Ln para distintos medios en la coprecipitación conjunta de Th con Ln. Los valores obtenidos demuestran que la concentración tanto de Th como de Ln en la studtita es del mismo orden de magnitud que en los ensayos donde la coprecipitación con un solo elemento. Lo que demuestra que la incorporación de un elemento no limita la incorporación de más elementos.

Tabla XIII. Rendimiento de coprecipitación de Ln (Nd y Eu) y Th en distintos medios y condiciones de precipitación

Nombre	mol Th / mol studtita precipitada	Rdto. coprecipitación/ mol Th_i /mol Th_0	mol Ln / mol studtita precipitada	Rdto. coprecipitación/ mol Ln_i /mol Ln_0	Coefficiente de distribución Th	Coefficiente de distribución Ln
SDThEu	$7.643 \cdot 10^{-04}$	$1.994 \cdot 10^{-01}$	$5.730 \cdot 10^{-05}$	$3.046 \cdot 10^{-03}$	$2.828 \cdot 10^{-01}$	$9.613 \cdot 10^{-03}$
SGThEu	$1.446 \cdot 10^{-03}$	$1.587 \cdot 10^{-01}$	$1.005 \cdot 10^{-04}$	$6.168 \cdot 10^{-03}$	$2.023 \cdot 10^{-01}$	$8.207 \cdot 10^{-04}$
SDThNd	$1.626 \cdot 10^{-03}$	$4.417 \cdot 10^{-01}$	$8.413 \cdot 10^{-05}$	$3.928 \cdot 10^{-03}$	$8.253 \cdot 10^{-02}$	$9.415 \cdot 10^{-03}$
SGThNd	$1.113 \cdot 10^{-03}$	$5.860 \cdot 10^{-01}$	$1.312 \cdot 10^{-04}$	$5.888 \cdot 10^{-03}$	$2.495 \cdot 10^{-01}$	$1.561 \cdot 10^{-02}$

De manera estructural, se podría explicar como consecuencia de que ocupen huecos distintos en la estructura de la studtita, por ejemplo, uno de los dos elementos o los dos no se incorporan en los huecos de la celda unidad de la estructura de la studtita (ver Figura 94), pudiendo localizarse en el espacio entre capas o retenidos en los defectos o grietas presentes en la studtita durante la precipitación. (ver Tabla X) (Curti, 1997)

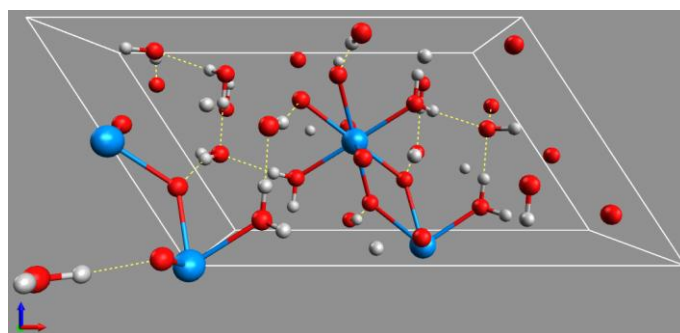


Figura 94. Esquema de la celda unidad de la Studtita

4.4.3.1 Cálculo del coeficiente de distribución

El coeficiente de distribución para cada muestra se recoge entre la Tabla XI a la Tabla XIII. El valor del coeficiente determinado corresponde al de soluciones sólidas heterogéneas, debido a que la precipitación se produce a temperatura ambiente y, puesto que, ninguno de los análisis realizados permite garantizar que se trata de una distribución homogénea del elemento traza (Th y/o REE) es mejor suponer que esta es heterogénea.

Además, y según indica Curti (Curti, 1997), los valores del coeficiente de distribución $\lambda < 1$, indican que en la fase ocurre un proceso de coprecipitación heterogénea. Si la coprecipitación fuera homogénea los valores del coeficiente serían mayores, puesto que es más eficiente.

El análisis químico de las fases sólidas indica que para las fases mixtas con Ln la coprecipitación está muy poco favorecida y la movilidad del elemento aumenta con el tiempo de ensayo. Si se analiza el coeficiente de distribución calculado para cada una de ellas (Tabla XI - Tabla XIII) se observa que, para un mismo elemento, al aumentar el tiempo de precipitación supone una disminución del valor. Este hecho no se observa en aquellas otras fases mixtas coprecipitadas con Th donde el coeficiente de distribución es mayor o permanece prácticamente constante con el tiempo de síntesis. Además, se ha constatado que en los ensayos de síntesis realizados con una mayor concentración en la solución no aumenta el coeficiente de distribución.

De los resultados expuestos en este apartado se puede concluir que la formación de studitita coprecipitada con Ln y Th se produce por coprecipitación heterogénea. Este proceso de coprecipitación se produce por la adsorción y retención de los elementos traza en los huecos de la celda unidad, los espacios interplanares e incluso en defectos producidos durante el crecimiento de los cristales, de ahí los bajos valores del coeficiente de distribución que muestran todas las fases sintetizadas.

4.4.4 Cálculo del parámetro de red

Una vez que se ha determinado que el proceso de coprecipitación se produce de manera heterogénea, se utilizaron los difractogramas para determinar el parámetro de red de la celda unidad para cada una de las fases. La introducción o sustitución de un átomo en la celda de un compuesto produce una variación en la celda unidad expandiéndose si se sustituye por un ion más grande o al contrario si se sustituye por un ion de menor tamaño. Para el caso de soluciones sólidas la variación del parámetro de red aumentará, al aumentar la concentración del elemento según la ley de Vegard.

Con la determinación de los parámetros de red se pretende determinar si la incorporación de lantánidos y/o Th se produce en forma de solución sólida ya sea de tipo sustitucional y/o intersticial. Ya que su formación produciría variaciones en el parámetro de red significativas. O si en cambio se ha producido la absorción del elemento en la estructura porosa de la studtita, o la incorporación del se produce en la estructura ínterlaminar de la studtita.

Los resultados obtenidos del análisis de los difractogramas de cada una de las fases se presentan en la Tabla XIV. Para realizar un estudio comparativo y para su discusión posterior más sencilla son representados en función del medio donde se realizó la síntesis, el elemento utilizado en la coprecipitación y la comparación de ambas (Figura 95 a la Figura 130).

Tabla XIV. Parámetros de red de la studtita coprecipitada

Nombre	a /Å	σ	b /Å	σ	c /Å	σ	β /°	σ
SDTh-pH3	13.9659	0.0175	6.8831	0.0037	8.5263	0.0110	122.53	0.062
SDTh-3h	13.9519	0.0142	6.8789	0.0043	8.5259	0.0094	122.42	0.051
SDTh-1d	13.9692	0.0107	6.8817	0.0031	8.5305	0.0064	122.58	0.037
SDTh-3d	13.9600	0.0169	6.8767	0.0053	8.5272	0.0106	122.52	0.059
SDTh-1s	13.9659	0.0175	6.8831	0.0037	8.5263	0.0110	122.53	0.062
SEu	13.9676	0.0195	6.8873	0.0039	8.5270	0.0130	122.55	0.082
SSm	13.9575	0.0179	6.8820	0.0041	8.5315	0.0105	122.55	0.065
SNd	13.9692	0.0180	6.8789	0.0040	8.5273	0.0124	122.57	0.065
STh	13.9655	0.0122	6.8852	0.0031	8.5310	0.0079	122.6	0.039
2-SEu	13.9570	0.0157	6.8752	0.0042	8.5358	0.0103	122.54	0.066
2-SSm	13.9660	0.0142	6.8868	0.0035	8.5292	0.0086	122.48	0.046
2-SNd	13.9532	0.0144	6.8684	0.0036	8.5289	0.0090	122.48	0.053
SDThNd	13.9490	0.0115	6.8842	0.0028	8.5304	0.0082	122.52	0.044
SDThEu	13.9523	0.0186	6.9099	0.0058	8.5121	0.0114	122.49	0.072
SGd2	13.9396	0.0108	6.8903	0.0030	8.5275	0.0067	122.51	0.036
SGd10	13.9378	0.0109	6.8815	0.0032	8.5282	0.0053	122.53	0.029
STh10	13.9480	0.0171	6.8843	0.0037	8.5204	0.0120	122.45	0.072
SGTh-3h	95.9522	0.0138	6.8785	0.003	8.5278	0.0089	122.53	0.054
SGTh-1d	13.9302	0.0126	6.8847	0.0036	8.5252	0.0092	122.42	0.050
SGTh-3d	13.9392	0.0087	6.9035	0.0053	8.5189	0.0056	122.55	0.028
SGTh-1s	13.976	0.0179	6.8715	0.0123	8.524	0.012	122.55	0.079
SGEu	13.9601	0.0166	6.8973	0.0038	8.5289	0.0125	122.59	0.075
SGSm	13.9631	0.0136	6.8806	0.0029	8.5269	0.0084	122.51	0.046
SGNd	13.9507	0.0224	6.8816	0.0045	8.5331	0.0140	122.58	0.090

Nombre	a /Å	σ	b /Å	σ	c /Å	σ	$\beta /^\circ$	σ
SGThNd	13.9644	0.0167	6.8873	0.0047	8.5091	0.0110	122.42	0.060
SGThEu	13.9635	0.0138	6.8750	0.0026	8.5199	0.0099	122.51	0.053

A continuación se discuten cada uno de los datos al objeto de explicar el comportamiento en función del medio en el que se sintetizó y en función del elemento añadido.

4.4.4.1 Medio de síntesis agua desionizada

Para el medio de síntesis en agua desionizada y las fases coprecipitadas con Th (Figura 95 - Figura 98). En la Figura 95 se recogen los resultados para el parámetro “a” (Å). Donde se observa que el añadir un elemento en la precipitación el valor del parámetro aumenta ligeramente en función de la concentración de elemento traza incorporado hasta una [Th] es $< 3 \cdot 10^{-3}$ mol Th/mol studtita precipitada, para después disminuir cuando la incorporación de Th es alta, muestra S-Th10 (20%_{mol} Th/U).

El análisis del parámetro “b” (Å) (Figura 969 mostró, que la incorporación de [Th] en la studtita produce que el parámetro de red determinado sea mayor que el calculado previamente para la muestra sin Th. El aumento del Th incorporado produce un ligero incremento en el parámetro de red alcanzando un valor máximo para una concentración de $3 \cdot 10^{-3}$ mol Th/mol studtita precipitada. Para concentraciones mayores no se observa aumento en el parámetro de red si no, una ligera disminución. Las variaciones observadas son tan pequeñas que se podría decir que dicho parámetro permanece prácticamente constante.

Para el parámetro “c” (Å) (Figura 97) la variación del parámetro con la incorporación de Th es pequeña y se podría atribuir a los errores asociados al cálculo, por lo que al igual que el parámetro “b” se podría definir prácticamente constante. Por último, la variación del ángulo “ β ” (Figura 98) observada con la [Th] muestra un comportamiento similar al de los otros parámetros, aumento del valor hasta una concentración incorporada de Th $3 \cdot 10^{-3}$ mol Th/mol studtita precipitada, para después disminuir al aumentar la concentración. Es importante destacar que el error asociado a la determinación de todos los parámetros asociados es menor del 1%. La disminución del parámetro de red cuando las concentraciones incorporadas son altas, se explicaría con que no todo el Th se incorpora en los huecos formados en la estructura, sino que también se produce la incorporación en los defectos superficiales del material como dislocaciones. (Tabla IV) (Curti, 1997).

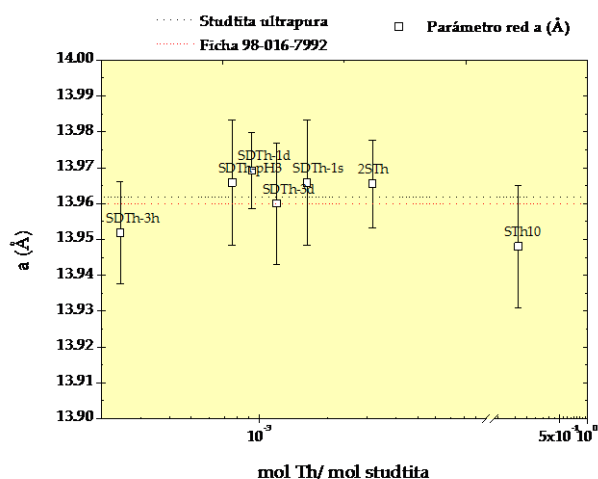


Figura 95. Parámetro de red a, muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.

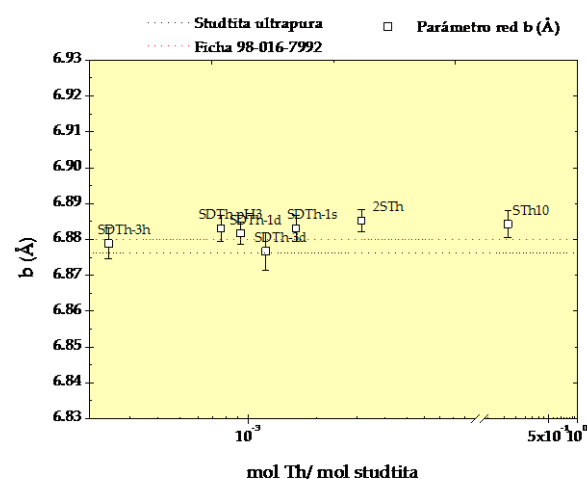


Figura 96. Parámetro de red b para muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.

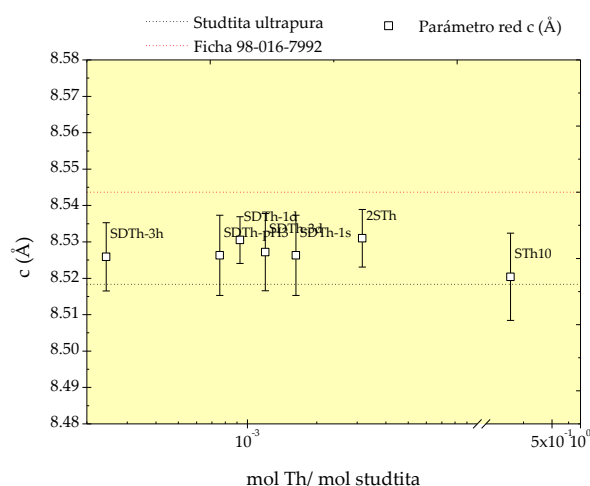


Figura 97. Parámetro de red c, muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.

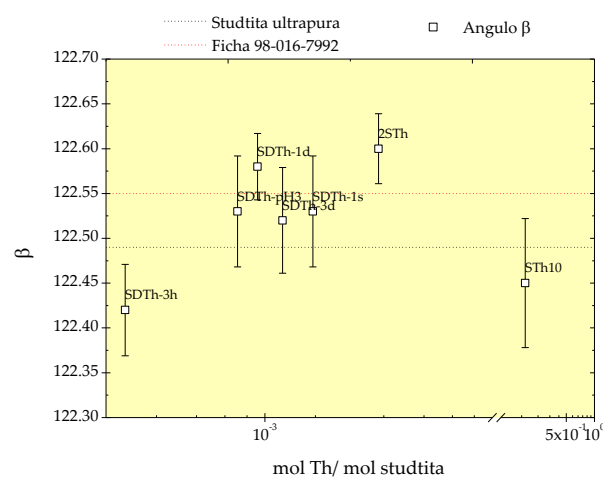


Figura 98. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Th en agua desionizada.

Para el caso de la muestra SDTh-pH3, en la que el valor de parámetro de red siempre es superior al observado en las otras muestras para una concentración de Th similar, puede atribuirse a que la adicción de NaOH, para intentar aumentar el pH durante la síntesis. El Na se podría haberse incorporado a la estructura junto con el Th.

El análisis de los parámetro de red (Figura 99 - Figura 102) para las muestras en las que se incorporó como elemento traza Ln (Nd, Sm, Eu y Gd), mostró que el parámetro “a” (Figura 99) aumentaba al aumentar la [Ln]. Analizando independientemente cada elemento, el aumento del valor está asociado con la concentración del elemento incorporada. Al comparar los distintos

elementos y su influencia en el parámetro “a”, se observa que para una concentración similar el parámetro de red es mayor para el Eu que para el Nd por lo tanto, el mayor radio atómico producirá una mayor distorsión del parámetro.

La determinación del parámetro “b” (Figura 100) muestra un comportamiento muy similar al observado para el parámetro “a”. En el caso de las muestras en las que se incorporó Gd, el valor este parámetro es mayor al observado en las muestras puras, muestras con elementos de radio atómico similares y con mayores concentraciones, esto podría atribuirse a que la incorporación se produce en los huecos existentes en la estructura en la dirección [010] (Figura 16 y Figura 18), por lo que se podría explicar la baja concentración detectada en la studtita precipitada.

En el caso del parámetro “c” (Figura 101) no se ve relación entre la [Ln] y el valor del parámetro, de manera que se constató lo ya observado en con la adicción de Th. El parámetro c, no se ve afectado significativamente por la adicción de elementos traza. Las discrepancias entre la ficha, el valor de la studtita pura y las muestras se pueden atribuir al error en la determinación del parámetro, o a la cristalinidad de la muestra precipitada. El no observar ningún efecto es en el parámetro “c”, definido como la distancia entre dos uranilos unidos por los oxígenos ecuatoriales para formar la cadena de uranilos (Figura 16 y Figura 17), podría deberse a que no se produce sustitución del uranio por otro elemento o la incorporación del elemento traza en los huecos intersticiales de la bipiramide que forma el uranilo. (Burns and Hughes, 2003; Weck et al., 2012) En el caso del ángulo (Figura 102) las variaciones observadas son mínimas, aumentando ligeramente con la concentración de Ln y con el radio atómico.

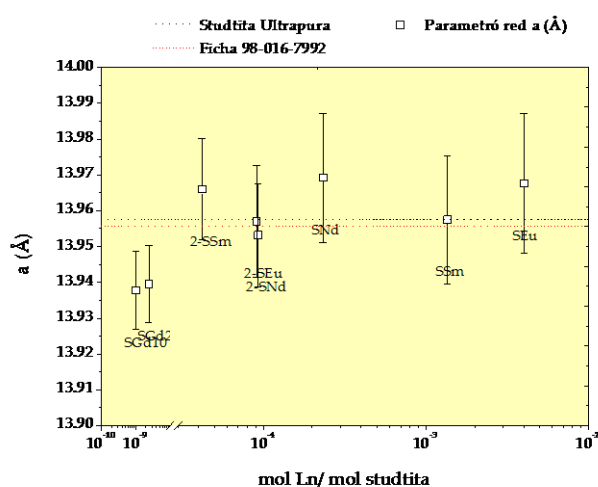


Figura 99. Parámetro de red a, muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.

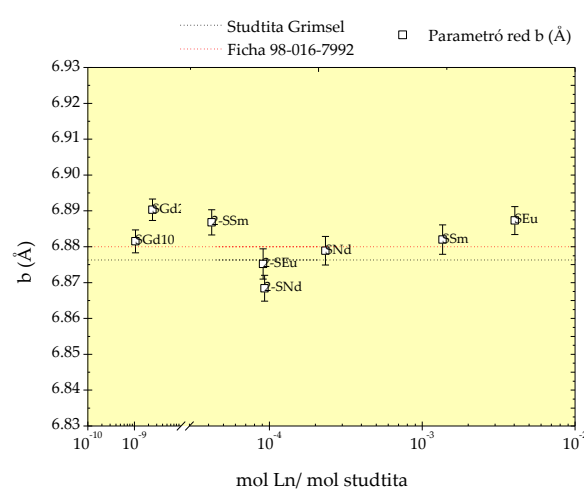


Figura 100. Parámetro de red b, muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.

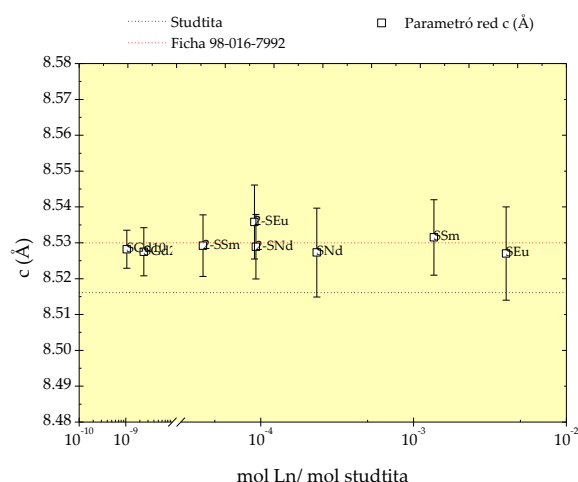


Figura 101. Parámetro de red c , muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.

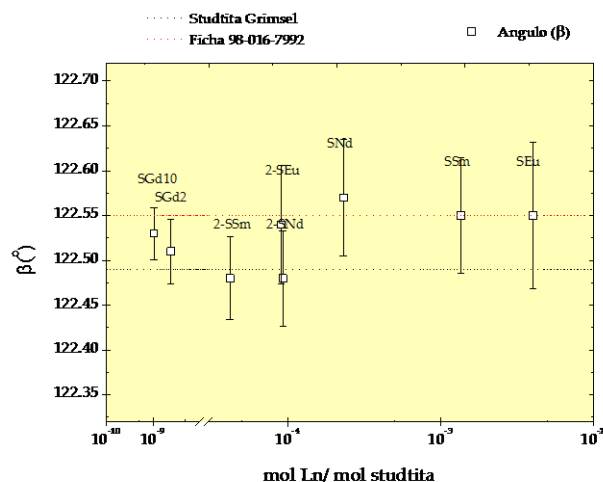


Figura 102. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Ln en agua desionizada.

El análisis de los parámetros cuando las muestras fueron precipitadas con dos elementos traza (Th y Eu o Nd) en agua desionizada se puede ver en las Figura 103 - Figura 106. El parámetro “a” (Figura 103) es del mismo orden que el observado en las muestras precipitadas con único elemento y la muestra pura, mayor para la muestra que incluye Nd, ya que la cantidad de Th incorporada es superior. Sin embargo, el parámetro “b” (Figura 104) es mayor que el determinado para las muestras puras y aumenta al aumentar la concentración y, continúa observándose, que el valor para la muestra coprecipitada con Nd es mayor que la de Eu. Al contrario que se observó en las muestras precipitadas con un único elemento traza, las muestras coprecipitadas con más de un elemento muestran una pequeña distorsión en el parámetro “c” que podría determinarse como constante si se tiene en cuenta el error del cálculo. Por último, indicar que el ángulo “ β ”, es superior al determinado para la fase pura, siendo mayor en las muestras con Eu y apenas se ve modificado por el aumento de concentración.

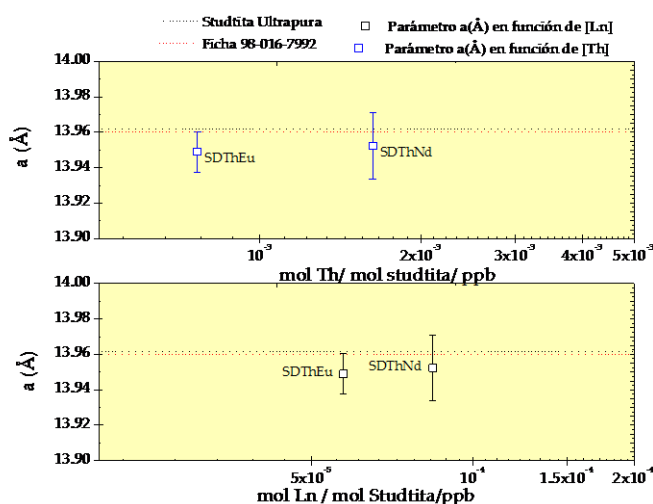


Figura 103. Parámetro de red a muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.

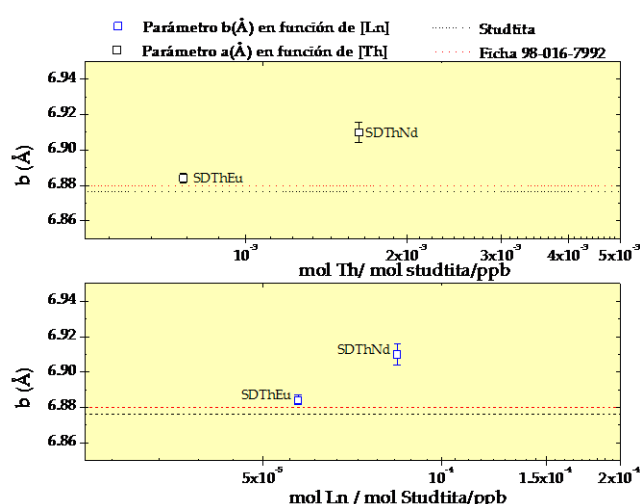


Figura 104. Parámetro de red b muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.

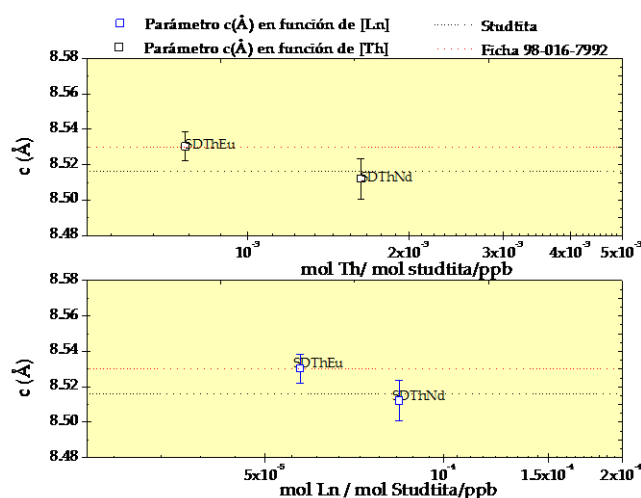


Figura 105. Parámetro de red c muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.

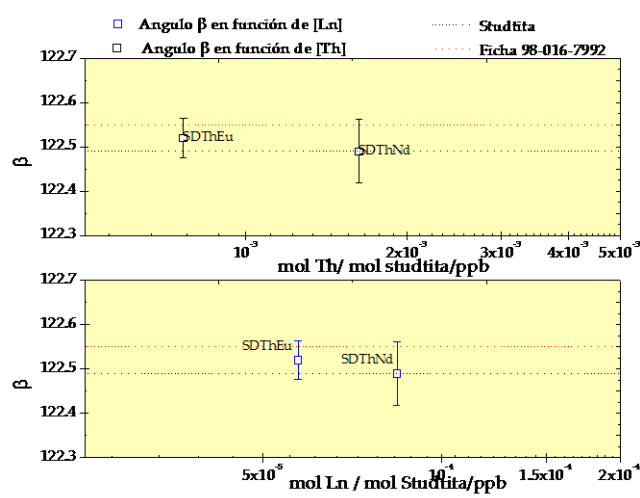


Figura 106. Ángulo β , muestras coprecipitadas con Th y Ln en agua desionizada.

4.4.4.2 Medio de síntesis agua Grimsel

En este apartado se discuten los resultados obtenidos de los parámetros de red de las muestras coprecipitadas en medio Grimsel, en primer lugar se analizarán los resultados con Th como elemento traza (Figura 107 - Figura 110).

El cálculo del parámetro de red " a " (Figura 107) reveló que el parámetro de red se modifica al aumentar la $[Th]$, produciéndose un incremento en el valor del parámetro de red

desde un valor inferior al valor de la muestra pura, comportamiento ya observado en las muestras precipitadas en agua desionizada (Figura 95). En cambio, el comportamiento observado para el parámetro “b”, no permanece constante (Figura 95), aumenta para [Th] intermedias y disminuye para concentraciones mas altas. Como se discutió en el apartado anterior para la muestra SDTh-pH, la presencia de iones podría modificar la forma de incorporación en la red, pudiéndose incorporar alguno de los iones del agua en la estructura, pero en lugar de los huecos formados en la estructura entre las cadenas de uranilo, se podría incorporar en los huecos de la estructura de la dirección [010]. Al igual que ocurría con el medio discutido con anterioridad, al añadir el elemento traza se produce una modificación minima en el parámetro “c”; el efecto es tan pequeño que podría decirse que el parámetro no se ve afectado por la de Th y los iones del agua. El ángulo “ β ” aumenta con la concentración de forma logarítmica, como se observó cuando la precipitación se realizó con agua desionizada.

Si se realiza un estudio comparativo de la influencia de la incorporación de Ln en las muestras precipitadas en medio Grimsel (Figura 111 - Figura 114), se observa como la concentración del elemento será la que marque la distorsión del parámetro observada. No se ha podido relacionar el valor del parámetro “a” con el radio atómico del elemento traza. Sólo se observa que al aumentar la concentración del elemento en la studtita precipitada disminuye el valor.

La determinación de “b”, muestra un efecto significativo en la influencia de radio atómico ya que para una [Eu] ligeramente superior a la de Sm produce un aumento significativo en el valor del parámetro. En el caso de las muestra precipitada con Nd la incorporación de una concentración de $9.4 \cdot 10^{-4}$ mol Nd/ mol Studtita muy valor superior al observado con el Sm ($5 \cdot 10^{-5}$ mol Sm/ mol Studtita) no supone una variación significativa del parámetro de red. Por lo que el parámetro “b” apenas se ve distorsionado por la presencia de los iones Sm y Nd. La Figura 113, donde se representa el parámetro “c” en función del elemento coprecipitado, mostro que el valor de “c” permanece casi constante para las muestras precipitadas con Sm y Eu, pero no ocurre lo mismo con el Nd, la distorsión del parámetro no es muy grande y el cálculo lleva asociado un error considerable. Estos resultados contrastarían lo observado en las Figura 97 y Figura 101, donde se representa el parámetro “c” para diferentes condiciones y este permanece prácticamente constante. El ángulo “ β ”, disminuye con la [Ln] la incorporación de Eu, pese a su menor concentración en la studtita, la distorsión de la red provoca un aumento el ángulo por encima del valor de la ficha ICDD, pero cuando se produce la incorporación de Nd, la distorsión produce una disminución del valor.

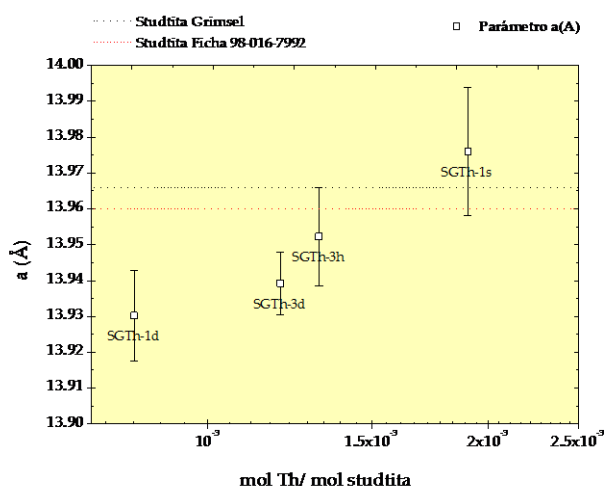


Figura 107. Parámetro de red “a” en muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel.

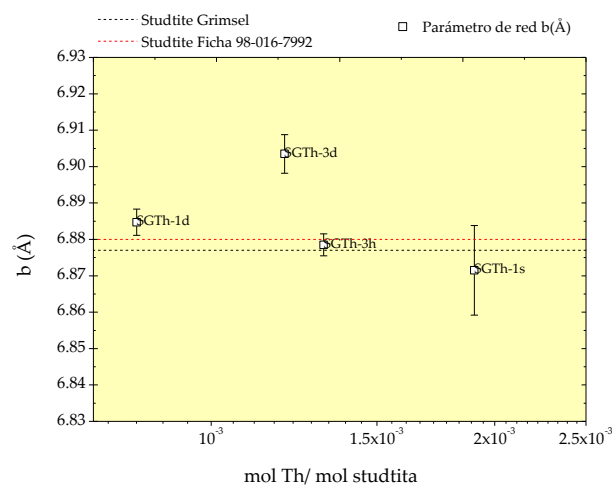


Figura 108. Parámetro de red “b” en muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel

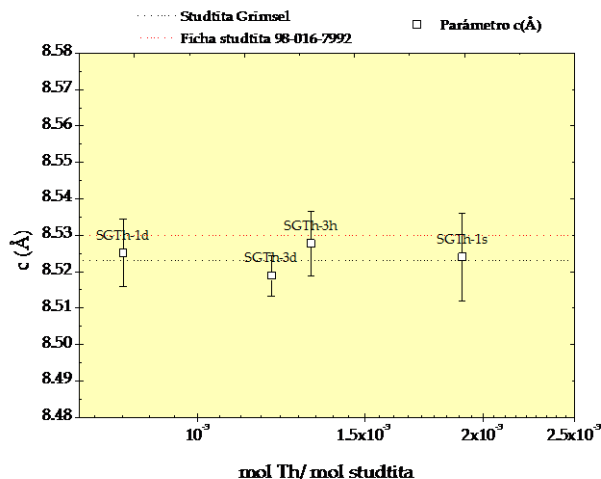


Figura 109. Parámetro de red “c” para muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel

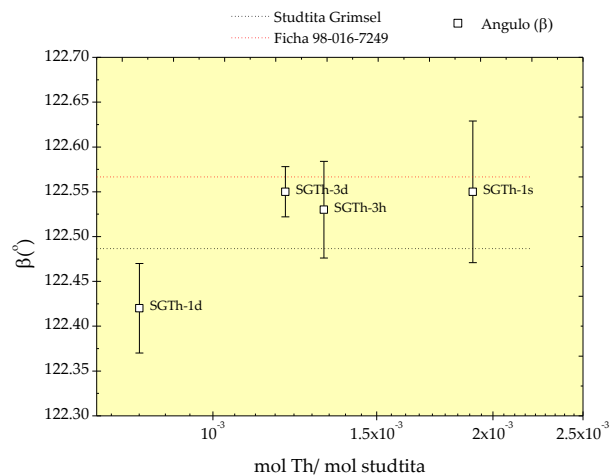


Figura 110. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Th. Medio Grimsel

El análisis del parámetro de red “a” para la studtita coprecipitada en agua Grimsel con Th y REE (Figura 115) no mostró influencia en el valor añadir los elementos en la fase sintetizado. En cambio el parámetro b (Figura 116) es mayor para las muestras precipitadas con Nd, como ya se midió en las fases coprecipitadas en medio agua desionizada, el parámetro “c” se modifica al añadir dos elementos traza durante la síntesis. Por último, indicar que el ángulo “ β ” aumenta ligeramente al incluir el Th y Eu en la coprecipitación, pero disminuye al añadir Nd en lugar de Eu, con independencia del medio de síntesis.

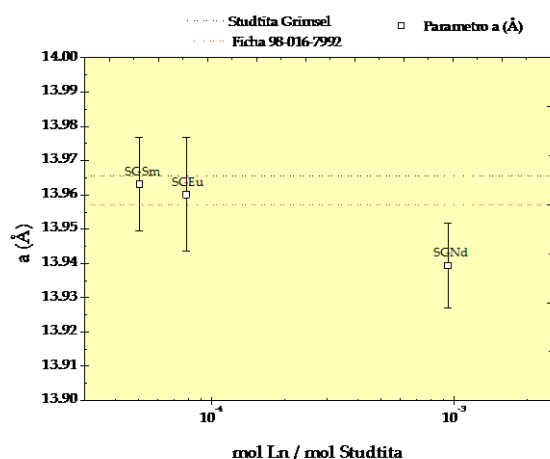


Figura 111. Parámetro de red “a” para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel

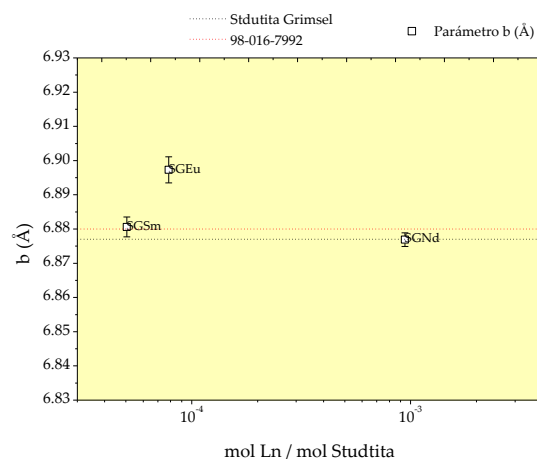


Figura 112. Parámetro de red “b” para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel

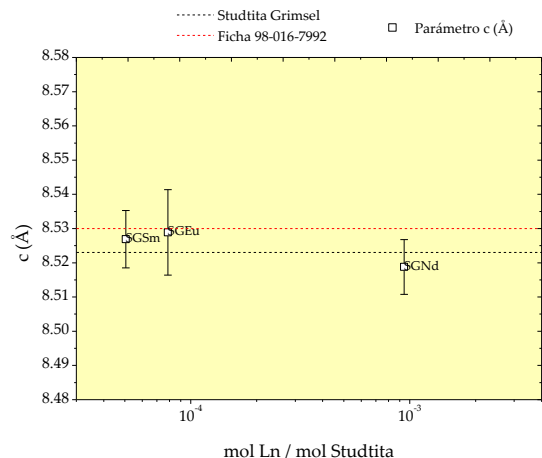


Figura 113. Parámetro de red c para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel

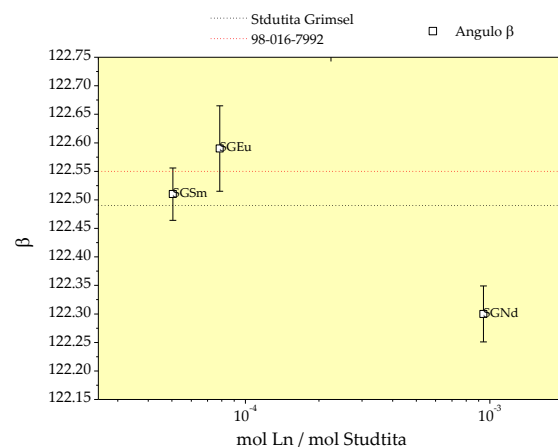


Figura 114. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Ln. Medio Grimsel

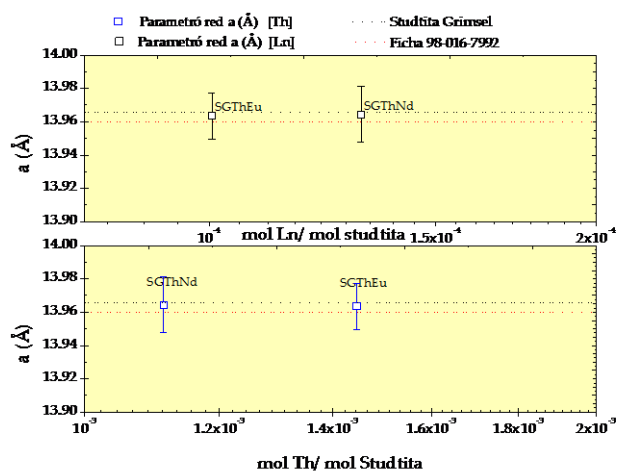


Figura 115. Parámetro de red “a” para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.

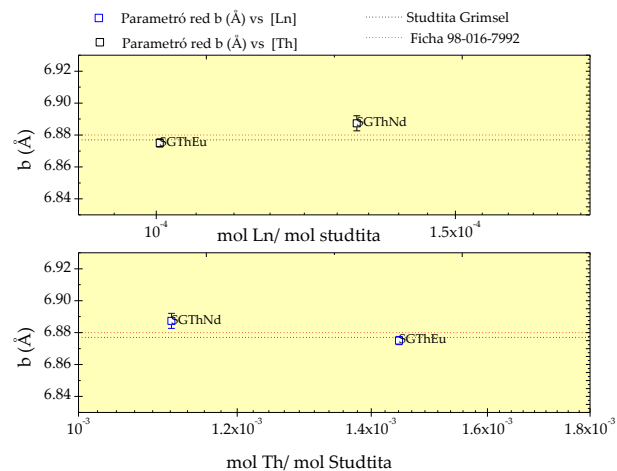


Figura 116. Parámetro de red “b” para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.

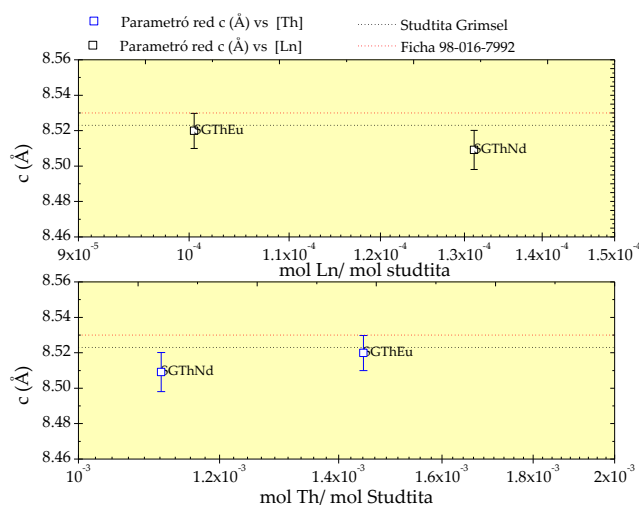


Figura 117. Parámetro de red c para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel

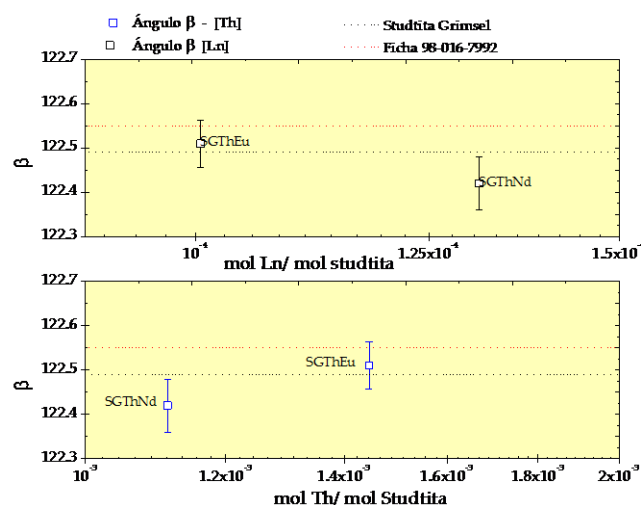


Figura 118. Ángulo β para muestras coprecipitadas (Th – Ln). Medio Grimsel.

4.4.4.3 Comparación de resultados

Al comparar ambos medios (Figura 119 - Figura 130). Para el Th (Figura 119 - Figura 122), se observa que la variación del valor del parámetro “a”, por la distorsión producida, es menor en el medio Grimsel para la misma concentración de Th incorporada. Aunque el error asociado a la medida de los parámetros de red es similar en ambos medios. Este efecto en la variación de “a” medido se justificaría con que la incorporación de Th no se produce únicamente en la red, si no que una proporción importante es retenida tanto en los defectos del material como en la estructura porosa. Los iones presentes en el agua no producen grandes modificaciones en la distancia entre cadenas de uranilo.

En el caso de las variaciones medidas del parámetro “b”, se puede constatar que salvo en un par de fases coprecipitadas que difieren (medio Grimsel) en las muestras coprecipitadas se demostró que el parámetro “b” se mantiene prácticamente constante.

Los valores del parámetro “c” medidos en las fases coprecipitadas se mantienen prácticamente constantes en los dos medios. Las ligeras fluctuaciones medidas no parece poder relacionarse con la [Th], la composición del medio y que podrían atribuirse a los propios errores inherentes al proceso de medida y al cálculo.

Sin embargo, los valores de ángulos medidos no se presenta un comportamiento similar, mientras que en las fases coprecipitadas en medio agua desionizada se observa una variación

significativa relacionada con la con el aumento de la concentración, las muestras coprecipitadas en medio Grimsel presentan una dispersión de datos es mayor y con un mayor error asociado.

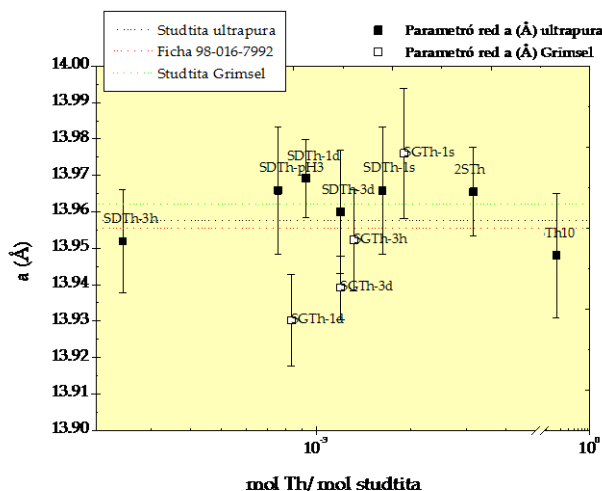


Figura 119. Parámetro de red “a” en muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.

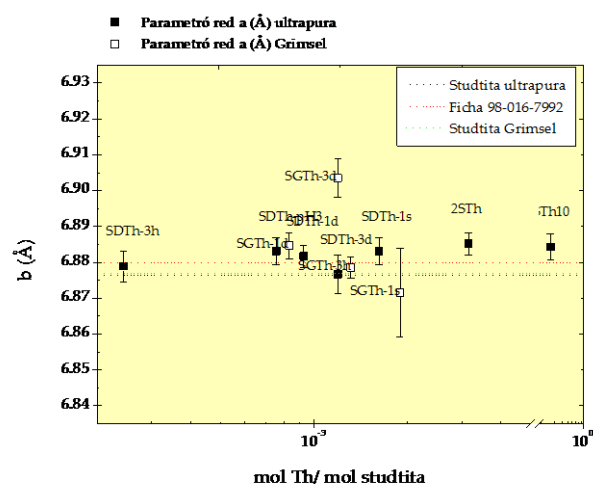


Figura 120. Parámetro de red “b” para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios.

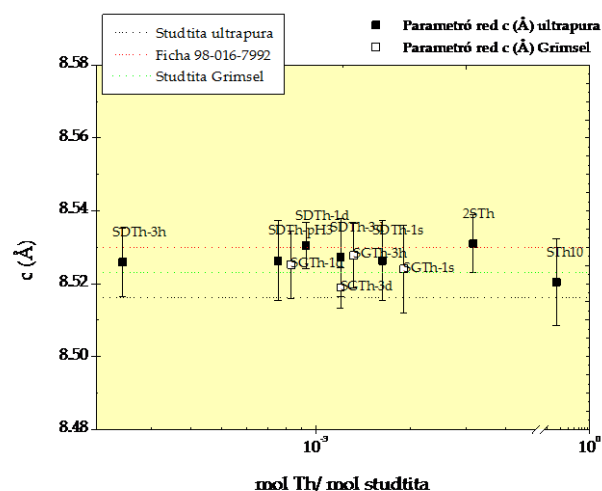


Figura 121. Parámetro de red “c” para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios

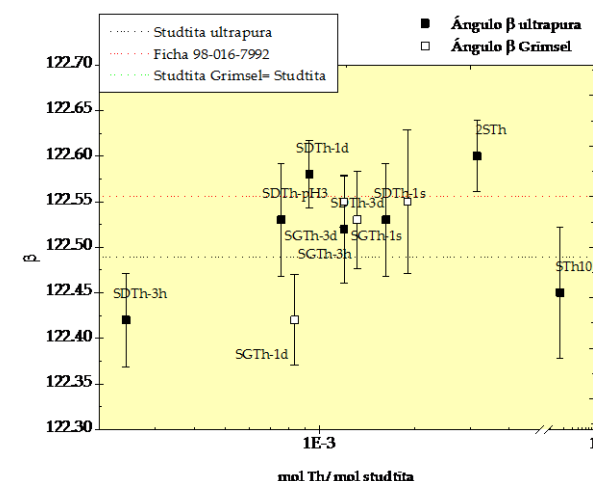


Figura 122. Ángulo β para muestras coprecipitadas con Th en ambos medios

En el caso de comparación de los resultados medidos en fases coprecipitadas con Ln (Figura 123 - Figura 126), muestran una variación de los parámetros de red similar a los ensayos con Th. Si bien existe una mayor dispersión de resultados en medio Grimsel. Al estudiar la variación de manera independientemente para cada elemento se observa que en ambos medios y en unas condiciones de síntesis comparables (muestras 2-SLn y SGLn), las concentraciones determinadas - salvo para el Nd - son similares.

En el caso de las muestras coprecipitadas en presencia de Nd no se detectó la variación en los parámetros. Este efecto se explicó en el apartado correspondiente al agua Grimsel, la alta concentración de Nd podría tener un efecto similar al observado con la muestra STh10, disminución del parámetro de red.

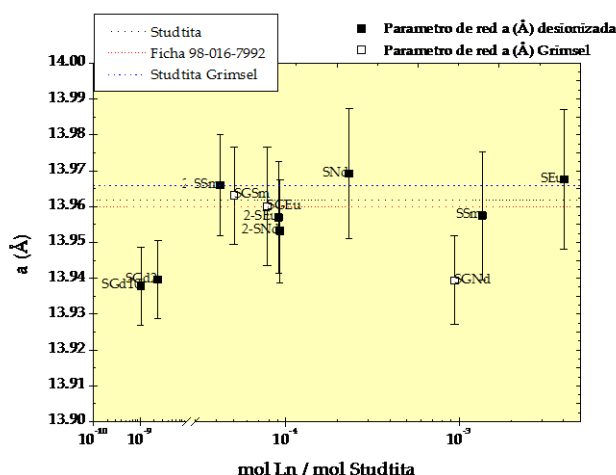


Figura 123. Parámetro de red "a" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.

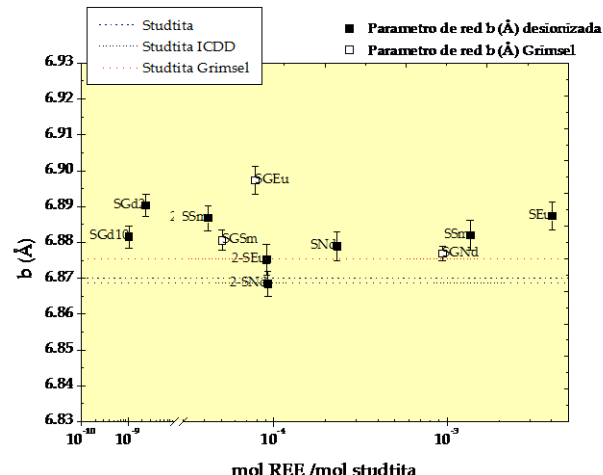


Figura 124. Parámetro de red "b" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.

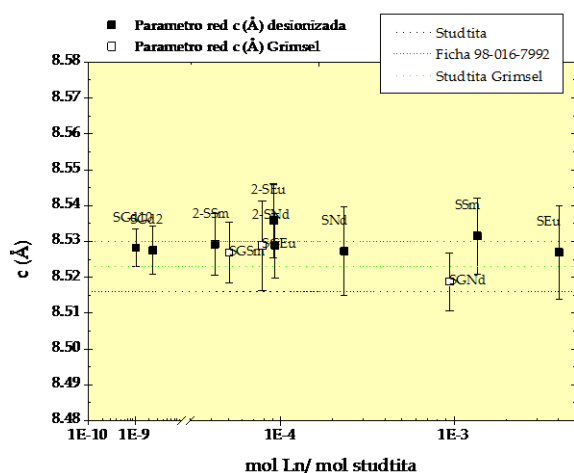


Figura 125. Parámetro de red "c" en muestras coprecipitadas con Ln en ambos medios.

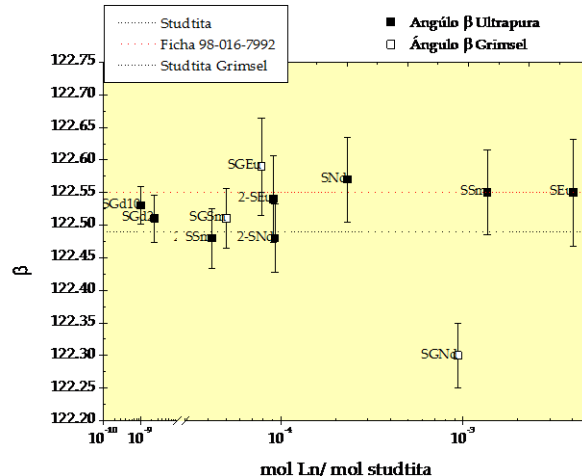


Figura 126. Ángulo β en muestras coprecipitadas y Ln en ambos medios.

En las muestras coprecipitadas donde se incorporaron Ln y Th (Figura 127 - Figura 130), se mide que independientemente del elemento traza el valor del parámetro de red "a" es inferior en medio desionizada que en Grimsel. Para un mismo elemento incorporado el aumento en el parámetro estará relacionado con el aumento de la concentración de elementos traza incorporados, independientemente de medio. La variación del parámetro "b" medido en

función de la concentración varía según sea el elemento analizado durante la coprecipitación. En el caso de las fases coprecipitadas con Th cuanto mayor es la concentración de Th (muestras precipitadas en medio grimsel) el parámetro de red medido es menor. En cambio en las fases coprecipitadas con Ln no se puede establecer dependencia alguna de variación de la concentración con el parámetro y del medio. Un fenómeno similar se repite en los valores del parámetro “c” y del ángulo β medido.

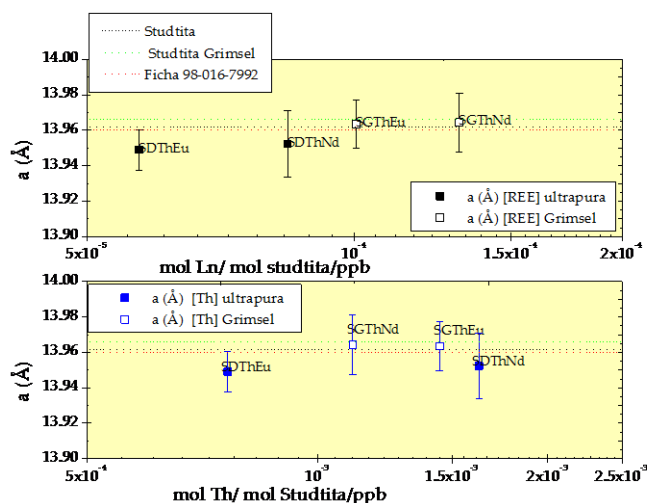


Figura 127. Parámetro de red “a” en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios

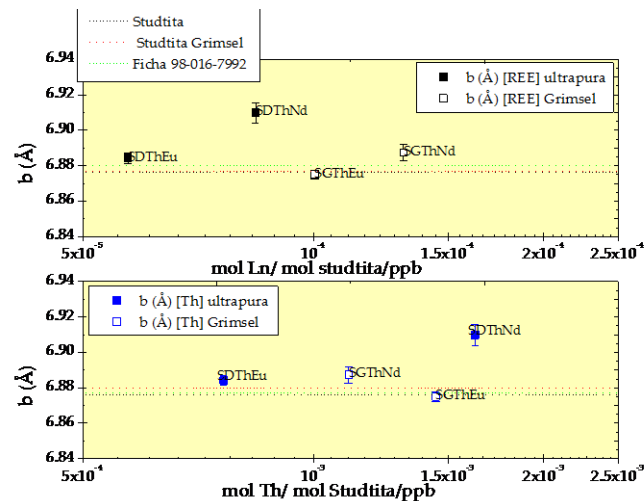


Figura 128. Parámetro de red “b” en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.

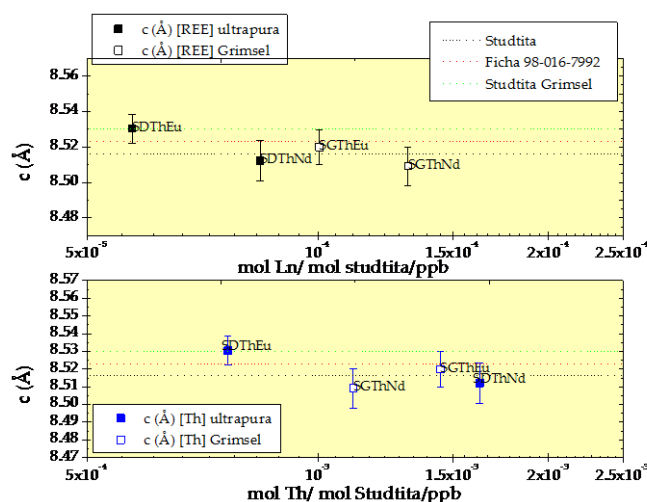


Figura 129. Parámetro de red “c” en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios

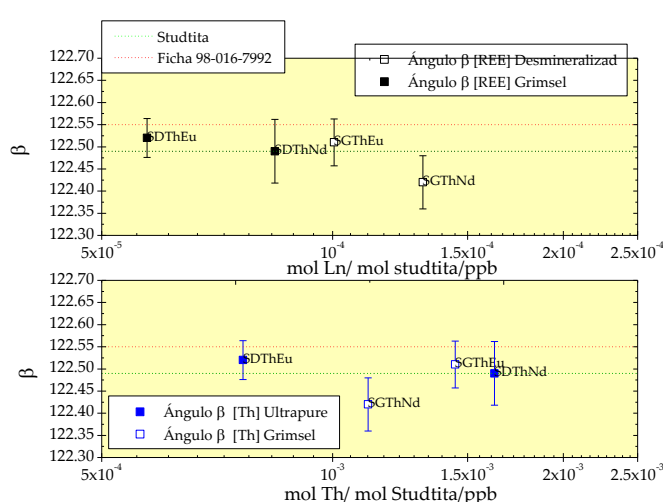


Figura 130. Ángulo β en muestras coprecipitadas (Th – Ln) en ambos medios.

4.4.5 Análisis térmico

Una vez esta comprobado que la studtita es capaz de retener RN en su estructura el paso siguiente es caracterizar las fases coprecipitadas y comparar respecto de la fase pura cuál es su comportamiento. En este apartado se caracterizaron las muestras al objeto de determinar si el efecto de la incorporación de RN, en el caso de este trabajo de investigación lantánidos y Th, produce algún efecto en la descomposición térmica de la studtita. Por ello se realizó un estudio termogravimétrico de las muestras coprecipitadas. Intentando determinar si la presencia de impurezas (tipo de elemento o concentración) tiene algún efecto en la descomposición térmica de la fase.

En este apartado y de manera separada se muestran los resultados obtenidos del análisis termogravimétrico y calorimétrico de las muestras coprecipitadas.

4.4.5.1 Análisis térmico gravimétrico

Utilizando la misma metodología que se empleó para el caso del análisis de las fases de studtita puras (apartado 4.1.2) se procedió analizar cada una de las muestras coprecipitadas realizadas en este trabajo de investigación. Los resultados obtenidos del análisis y las etapas de descomposición observadas (ver ejemplos Figura 131 y Figura 132), se recopilan en la Tabla XV.

En los análisis realizados se observó que en aquellos ensayos en los que la temperatura inicial era superior a 25 °C el porcentaje de masa siempre será inferior, este efecto podría atribuirse a que, se pierde parte del agua presente en la muestra.

Tabla XV. Resultados del análisis termogravimétrico studtita coprecipitada

Nombre	Etapas	% pérdida de masa	Temperatura / °C
SDTh-3h	Pérdida total de masa	25.06	
	1	10.41	50.26
	2	12.71	179.20
	3	0.487	452.28
	4	0.894	548.28
SDTH-1d	Pérdida total de masa	24.99	
	1	10.01	64.22
	2	13.20	187.83
	3	2.257	553.61
SDTh-1s	Pérdida total de masa	25.03	
	1	10.68	68.32

Nombre	Etapas	% pérdida de masa	Temperatura / °C
	2	12.69	189.77
	3	0.568	442.89
	4	0.895	546.25
2-SEu	Pérdida total de masa	25.57	
	1	10.62	60.07
	2	12.56	187.03
	3	0.654	451.46
	4	1.046	536.6
2-SSm	Pérdida total de masa	25.47	
	1	10.44	55.39
	2	12.72	189.83
	3	0.782	452.70
	4	1.042	537.21
2-SNd	Pérdida total de masa	25.33	
	1	10.34	55.65
	2	13.00	189.29
	3	0.627	451
	4	1.011	539.31
SDThNd	Pérdida total de masa	26.25	
	1	11.34	66.58
	2	13.10	187.82
	3	0.104	437.59
	4	1.024	236.18
SDThEu	Pérdida total de masa	25.44	
	1	10.82	57.63
	2	12.81	180.58
	3	0.398	440.02
	4	1.07	537.2
SGd2	Pérdida total de masa	23.72	
	1	9.769	52
	2	13.07	186.52
	3	0.21	447.67
	4	0.7659	545.97
SGd10	Pérdida total de masa	9.273	
	1	3.758	40.51
	2	5.053	170.7

Nombre	Etapas	% pérdida de masa	Temperatura / °C
	3	0.0736	442.41
	4	0.342	546.65
STh	Pérdida total de masa	24.57	
	1	9.8	59.97
	2	12.77	197.03
	3		
STh10	Pérdida total de masa	24.64	
	1	9.534	44.45
	2	11.12	186.18
	3	1.095	504.86
	4	0.9259	568.67
SGTh-3h	Pérdida total de masa	24.61	
	1	10.03	54.28
	2	12.65	181.53
	3	0.393	452.65
	4	1.023	550.36
SGTh-1d	Pérdida total de masa	25.17	
	1	10.01	52.86
	2	13.25	184
	3	1.173	554
SGTh-3d	Pérdida total de masa	25.11	
	1	10.31	53.76
	2	12.92	189.02
	3	0.353	458.15
	4	1.078	547.18
SGTh-1s	Pérdida total de masa	35.95	
	1	10.73	51.45
	2	13.01	183.79
	3	0.257	473.98
	4	1.163	547.2
SGEu	Pérdida total de masa	25.94	
	1	10.03	47.82
	2	12.62	173.95
	3	0.307	447.66
	4	0.886	540.99
SGSm	Pérdida total de masa	25.47	

Nombre	Etapas	% pérdida de masa	Temperatura / °C
	1	10.34	52.86
	2	12.62	182.78
	3	0.30	453.96
	4	1.041	547.30
SGNd	Pérdida total de masa	25.84	
	1	10.93	52.22
	2	13.13	176.9
	3	1.07	539.04
SGThNd	Pérdida total de masa	25.45	
	1	10.42	56.65
	2	13.13	185.30
	3	0.31	437.57
	4	1.016	540.99
SGThEu	Pérdida total de masa	26.34	
	1	11.81	68.81
	2	12.91	191.34
	3	0.44	439.99
	4	1.06	538.74

A modo de ejemplo y para realizar un análisis comparativo en esta memoria se muestran los registros obtenidos para las muestras coprecipitadas en el caso del Sm (Figura 131) y del Th (Figura 132). La observación de ambos registros permite realizar un estudio comparativo en el que se puede distinguir la existencia de tres estadios de pérdida de peso con la temperatura, claramente diferenciados y relacionados con la pérdida de agua y la modificación estructural.

Los resultados obtenidos en este trabajo de investigación (Tabla XV) no permiten establecer una relación entre la pérdida total de masa producida en análisis termogravimétrico y el elemento que se ha utilizado para la coprecipitación o la cantidad de dicho elemento empleada o retenida en la fase. Si se comparan dichos resultados (Tabla XV) o para ser más precisos los registros de la Figura 131 y de la Figura 132 con los obtenidos en el estudio de las fases puras sintetizadas en cada uno de los medios (Figura 56 y Figura 58, medio desionizada y Grimsel, respectivamente) no se observa una variación significativa ($\pm 1\%$) en la medida que permita establecer diferencia alguna, mediante esta técnica, entre las fases puras y las coprecipitadas.

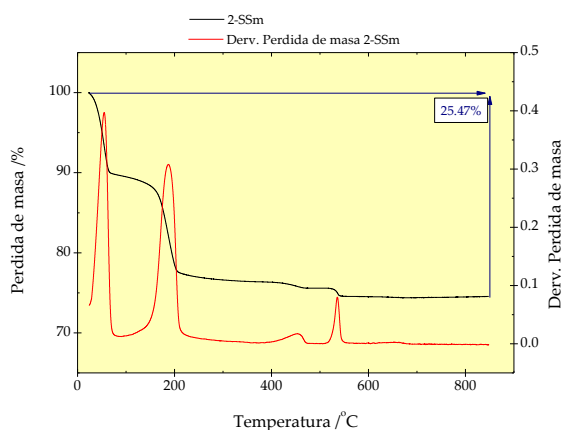


Figura 131. Análisis termogravimétrico de la muestra precipitada con Sm en agua deionizada

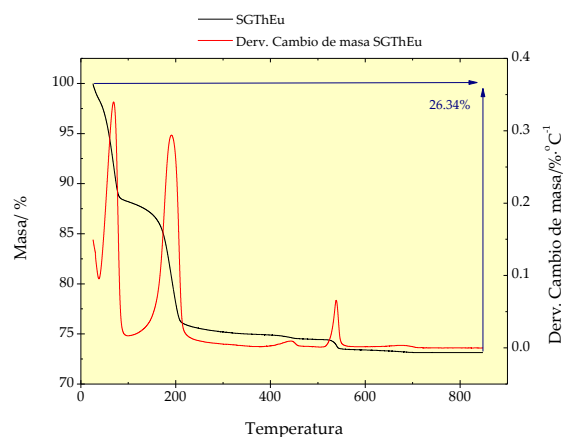


Figura 132. Análisis termogravimétrico de la muestra precipitada con Th y Eu en agua Grimsel

4.4.5.2 Análisis Calorimétrico

A continuación se presentan los resultados obtenidos del análisis de calorimétrico de las fases de studtita coprecipitada permite determinar la entalpía asociada a las transformaciones que sufre la studtita con la temperatura. Los resultados obtenidos para cada una de las fases se recopilan en la Tabla XVI cuyas entalpías son muy similares a los existentes en la bibliografía para la studtita pura (Tabla III).

Tabla XVI. Análisis calorimétrico de las muestras de studtita coprecipitadas

Muestra	Transformaciones de fase					
	UO ₄ ·4H ₂ O - UO ₄ ·2H ₂ O		UO ₄ ·2H ₂ O – UO ₃ ·nH ₂ O		UO ₃ ·nH ₂ O – U ₃ O ₈	
	ΔH/ J/g	T /°C	ΔH/ J/g	T /°C	ΔH/ J/g	T /°C
SDTh-pH3	-336.3	74.69	-172.9	192.75	--	--
SDTh-3h	-293.2	63.59	-153.4	179.42	-17.60	528.21
SDTh-1d	-350.6	73.26	-175.2	182.47	-13.58	535.77
SDTh-1s	-332.8	66.78	-168.5	181.41	-15.05	535.42
2-SEu	-336.1	69.88	-184.2	178.54	-21.98	528.61
2-SSm	-315.3	73.26	-190.4	180.25	-16.93	528.47
2-SNd	-248.6	71.43	-152.9	188.01	-20.53	530.06
SDThNd	-322.2	65.53	-155.4	174.47	-20.5	532.07
SDThEu	-355.4	73.23	-169.4	177.27	-24.65	526.03

Muestra	Transformaciones de fase					
	UO ₄ ·4H ₂ O - UO ₄ ·2H ₂ O		UO ₄ ·2H ₂ O – UO ₃ ·nH ₂ O		UO ₃ ·nH ₂ O – U ₃ O ₈	
	ΔH/ J/g	T /°C	ΔH/ J/g	T /°C	ΔH/ J/g	T /°C
SGd2 ⁵	-352.5	63.21	-198.2	176.59	-18.22	531.61
SGd10 ⁶	-248.0	45.13	-112.1	168.38	-21.05	541.9
STh ⁷	-348.0	84.79	-200.7	190.03	--	--
STh10 ⁸	-284.3	49.39	-121.8	179.07	--	--
SGTh-3h ⁹	-354.9	55.39	-168.8	173.86	-29.97	541.41
SGTH-1d	-327.3	66.7	-143.8	185.83	-9.46	540.81
SGTh-3d	-362.8	78.32	-172.6	184.82	-12.86	535.26
SGTh-1s	-304.2	60.18	-152.2	178.10	-25.30	537.68
SGEu	-381.4	90.21	-183.3	185.57	6.864	516.30
SGSm	-355.7	70.74	-160.1	180.67	-17.61	537.0
SGNd	-348.9	64.10	-165.2	175.68	-27.68	531.47
SGThNd	-365.68	79.74	-157.6	181.68	7.246	521.28
SGThEu	-391.3	98.06	-185.6	187.5	10.68	511.82

En las Figura 133 - Figura 136 se presentan los resultados obtenidos durante en el análisis calorimétrico de las fases coprecipitadas. En todas las muestras estudiadas con independencia del medio de síntesis, el tiempo, el elemento añadido y la concentración del mismo, se detectaron la existencia de dos picos endotérmicos, el primero corresponde a la transformación de la studtita a metastudtita y el segundo corresponde a la transformación de la fase metastudtita a una fase de tipo UO₃·H₂O de tipo amorfo. (Tabla III). En la mayoría de las muestras también se observa un tercer pico con un valor de entalpia menor correspondiente a la transformación de la fase amorfa a U₃O₈. Estos tres picos son los que se utilizaran para explicar los resultados.

⁵ La masa con la que se realizó el análisis fue insuficiente. Por ello la resolución de los picos que indican las transferencia de fase no están bien definido

⁶ Mismo efecto al observado en la muestra SGd2

⁷ No se observa, la transformación a U₃O₈, en su lugar aparecen saltos en la línea base

⁸ Debido a la poca masa empleada se observa el mismo efecto que las muestra SGd2 y SGd10. La mala resolución de las transformaciones de fase, hizo imposible determinar la temperatura y ΔH de la transformación a U₃O₈.

⁹ Debido a la poca masa con la que se realizó el ensayo, se observa una caída en la línea base

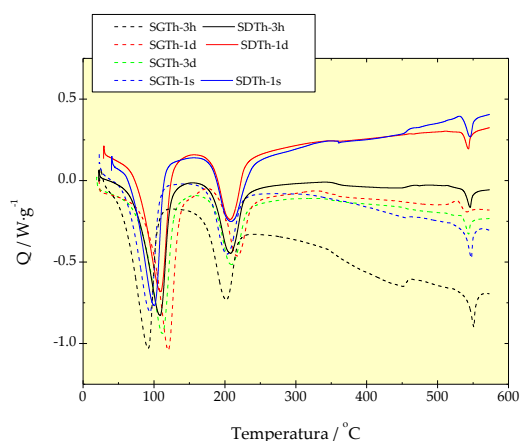


Figura 133. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th en medio desionizado y agua subterránea pura

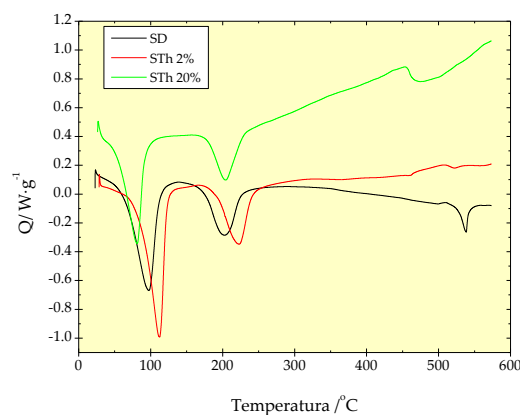


Figura 134. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th en medio desionizado y agua subterránea pura variando la composición del medio

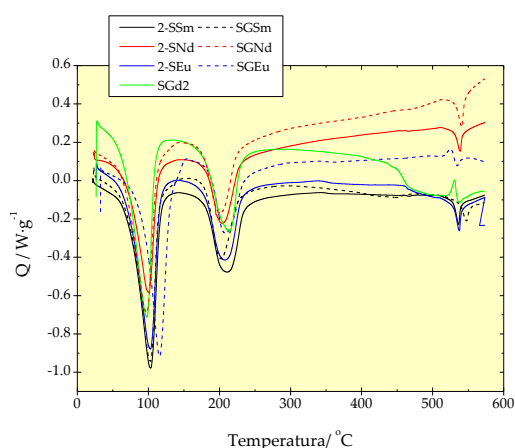


Figura 135. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Ln en medio desionizado y agua subterránea pura

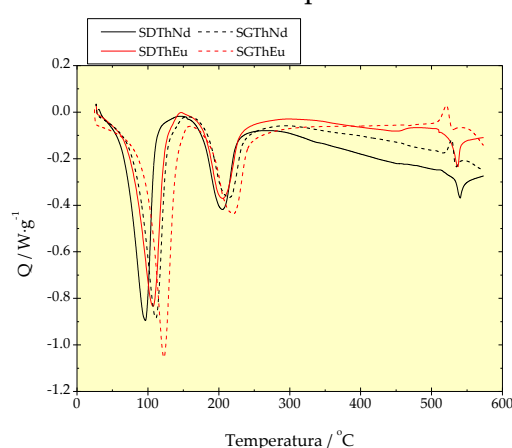


Figura 136. Análisis calorimétrico de studtita precipitada con Th y Ln en medio desionizado y agua subterránea pura

De los análisis realizados a las distintas muestras se constató que la studtita es un mineral hidratado, el calentamiento de la muestra produce la pérdida de aproximadamente un 25% de la masa inicial lo que produce modificaciones ligeras alteraciones de la señal obtenida. Además, los procesos de deshidratación de la studtita llevan asociadas transiciones de fases, estas transiciones se revelan como pico anchos, es decir, se produce la transformación durante un intervalo de temperatura que variará con cada muestra pero en torno a los 100 °C, para el primer pico. Lo que puede producir ciertas discrepancias, incluso en la misma muestra, cuando se intenta determinar cuál es la temperatura de transformación; sin olvidar que la pérdida de

masa observada lleva asociados desplazamientos en la línea base, como se muestra en las Figura 133 y Figura 134.

En todas las muestras sometidas a estudio en este trabajo de investigación la transformación de studtita a metastudtita se produce en un intervalo de temperatura entre (60 - 80 °C). Estos valores de temperatura indican que los resultados medidos para todas las muestras son inferiores a los valores encontrados en la bibliografía. Lo que supone que la presencia de elementos extraños, ya sea los iones presentes en el agua subterránea o los iones a incorporar en la studtita produce que la temperatura a la que comienza la transformación de studtita a metastudtita sea inferior. El valor de la temperatura determinado para todas las muestras de este trabajo de investigación no reveló relación alguna con la cantidad de elemento incorporado. El valor de la entalpia de la transformación para este pico en todas las muestras se encuentra en el intervalo de -300 – -390 J/g. Al igual que para el caso de la temperatura, no se pudo establecer una relación entre el valor medido y los moles incorporados por mol de studtita precipitadas, ya que en todos los casos los valores obtenidos son similares a los de la studtita precipitada desde una solución pura. Si bien no se puede establecer una clara dependencia, si se observó que en el caso de la muestra en la que la cantidad de Th incorporado a la studtita es muy superior al resto se midió un valor de la temperatura y de la entalpía menor.

Cuando se centra el estudio en la transformación de metastudtita a una fase de tipo $\text{UO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ se produce en un intervalo de temperatura entre -170 - -190 °C; en este caso tampoco se pudo determinar la existencia de una dependencia clara entre la variación de la temperatura observada y la presencia de radionucleidos en su estructura. Al igual de lo observado en la transformación de metastudtita a studtita sólo se pudo constatar que para concentraciones de Th elevadas en la estructura de la studtita (muestra STh10) se observó que el valor de la entalpia es inferior al de las otras muestras. Este fenómeno indica que la concentración elevada de Th presente en la estructura favorece las transiciones.

De la misma manera no se ha encontrado ninguna una relación entre la presencia de Ln en la estructura de la metastudtita con la ligera variación de observada en el valor de la entalpia. En el ensayo donde se precipitó studtita con Th y Ln mostró que el aumento de los moles incorporados favorece la transición de fase disminuyendo la energía necesaria para la misma.

Por último, se centra el estudio en la transformación hasta U_3O_8 , donde se identificó en la mayoría de las muestras un pico endotérmico en un intervalo de temperatura entre 525 - 542 °C, con un valor de entalpía asociada entre -13 – -21 J/g. Es importante destacar que en esta

transformación se identificó una relación entre la [Th] incorporada en la studtita cuando la síntesis se realiza tanto en agua desionizada como Grimsel. En el primero de los casos el valor de la temperatura y ΔH aumentan con el % Th incluido en la studtita hasta un valor de $1 \cdot 10^{-3}$ mol Th/mol studtita, a partir del cual disminuye tanto la temperatura y como ΔH . En el caso de las fases de studtita coprecipitada en agua Grimsel, el aumento Th incorporado en la studtita produce el aumento de la ΔH por lo que sería necesaria una mayor energía para la transformación a U_3O_8 , la temperatura de transición de fase permanece prácticamente constante disminuyendo cuando la incorporación de Th es mayor.

Por el contrario, la incorporación de Ln en la estructura de la studtita no influyó en la temperatura de la transformación de fase en los dos medios estudiados. El valor de ΔH se mantiene constante para las muestras precipitadas en agua desionizada, en cambio para las muestras precipitadas en agua Grimsel se observan grandes variaciones, que no se pueden relacionar con el % Ln incorporado, ya que por el ejemplo, en el caso de las fases coprecipitadas en las que se incorporó Eu la transformación a U_3O_8 en lugar de endotérmica fue exotérmica.

En el caso de muestras coprecipitadas con más de un elemento (Th y Ln), mostraron que el aumento de Th y Ln en la muestra precipitada favorece la transición de fase. Estos resultados concuerdan con la variación de temperatura observada en las muestras coprecipitadas en agua Grimsel donde la temperatura disminuye a medida que la transformación de fase detectada; además de tratarse de una reacción exotérmica que lleva asociada una mayor energía.

En resumen, se puede concluir que la inclusión de iones en la studtita como elementos dopantes (Th, Eu, Nd y Sm) y además de los iones presentes en el agua Grimsel producen cambios significativos en la estructura favoreciendo la transición de fase a U_3O_8 .

4.4.6 Caracterización de la superficie de la studtita

Uno de los factores determinantes para conocer si las fases secundarias del SF, tienen o no un efecto protector es conocer cuál es la reactividad superficial de las nuevas fases formadas. A tal efecto se procedió a medir la isoterma de adsorción de las nuevas fases coprecipitadas y si se observa alguna modificación debido a la presencia de REE en su estructura. A continuación, se representan las isotermas de adsorción de las muestras analizadas siguiendo los procedimientos estándares comentados en el apartado 4.1. Es importante remarcar que las medidas de tamaño de poro de las muestras coprecipitadas serán orientativas y permitirán estudiar si se produce la incorporación de los radionucleidos en la studtita se produce mediante coprecipitación (ya sea

en los huecos formados en la estructura cristalina o en otros defectos del material (Tabla IV) o absorción en la estructura porosa presente en el material.

A continuación, se presentan las isothermas de absorción de alguna de las muestras sintetizadas en este trabajo de investigación (Figura 137- Figura 144). El estudio reveló que todas la muestras presentan una isoterma tipo IV (ver Figura 21), que es característica de materiales mesoporosos en donde el fenómeno de capilaridad es el responsable de la aparición del ciclo de histéresis.

El ciclo de histéresis observado es diferente para cada una de las muestras, lo que indica que la porosidad presente en la superficie de la muestra variará entre una muestra y otra. Este fenómeno sería consecuencia del proceso de precipitación, la formación de la estructura porosa se producirá por la aglomeración de partículas pequeñas (Figura 19 y Figura 20). Con el objetivo de estimar el tipo de porosidad, se comparan el ciclo de histéresis de cada una de la muestra con la clasificación realizada por Boer. Es difícil clasificar en único tipo las isothermas obtenidas, pero su clasificación más adecuada es la siguiente:

- Tipo A: las muestras coprecipitadas denominadas como SD, SG y SDThEu (Figura 137, Figura 138 y Figura 141). Lo que permite deducir que se trata de una porosidad cilíndrica de manera mayoritaria.
- Tipo D: se agrupan las muestras SGThEu y SGThNd, las cuales se caracterizan por una porosidad ancha con cuellos estrechos.
- Tipo E: pertenecen las muestras coprecipitadas con el ciclo de histéresis de la muestra SDThNd.

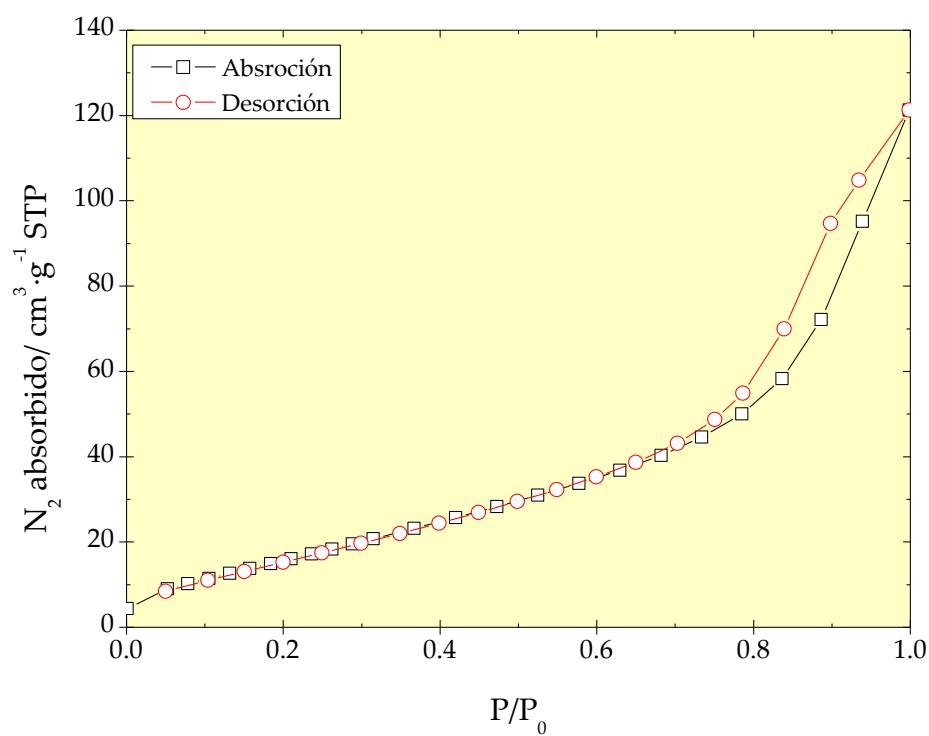


Figura 137. Isotherma de absorción de la studtita sintetizada en agua desionizada

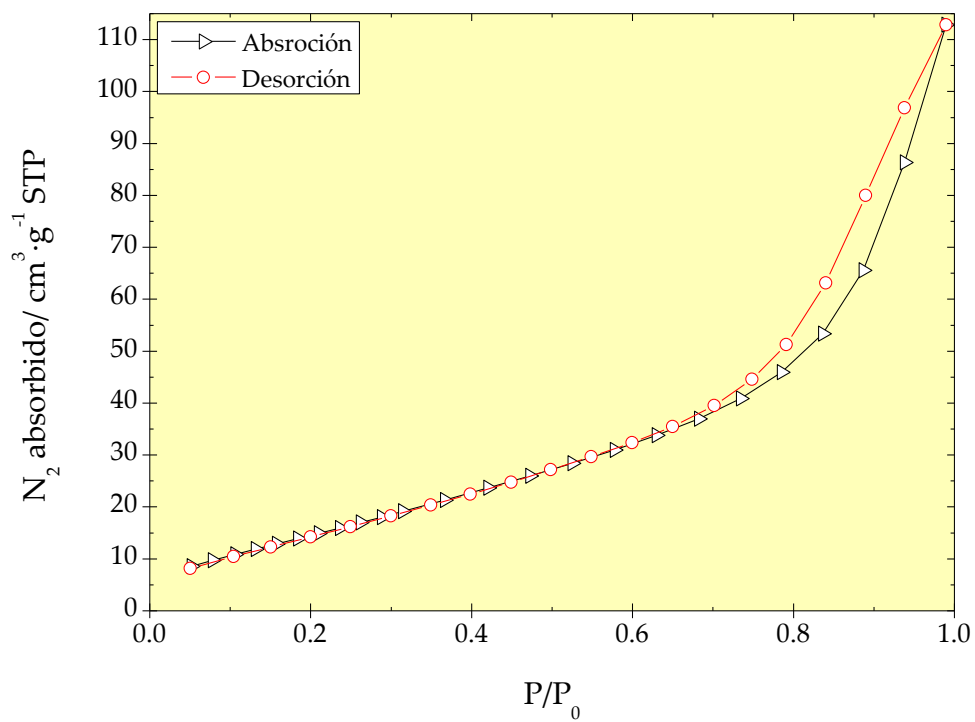


Figura 138. Isotherma de absorción de la studtita sintetizada en agua Grimsel

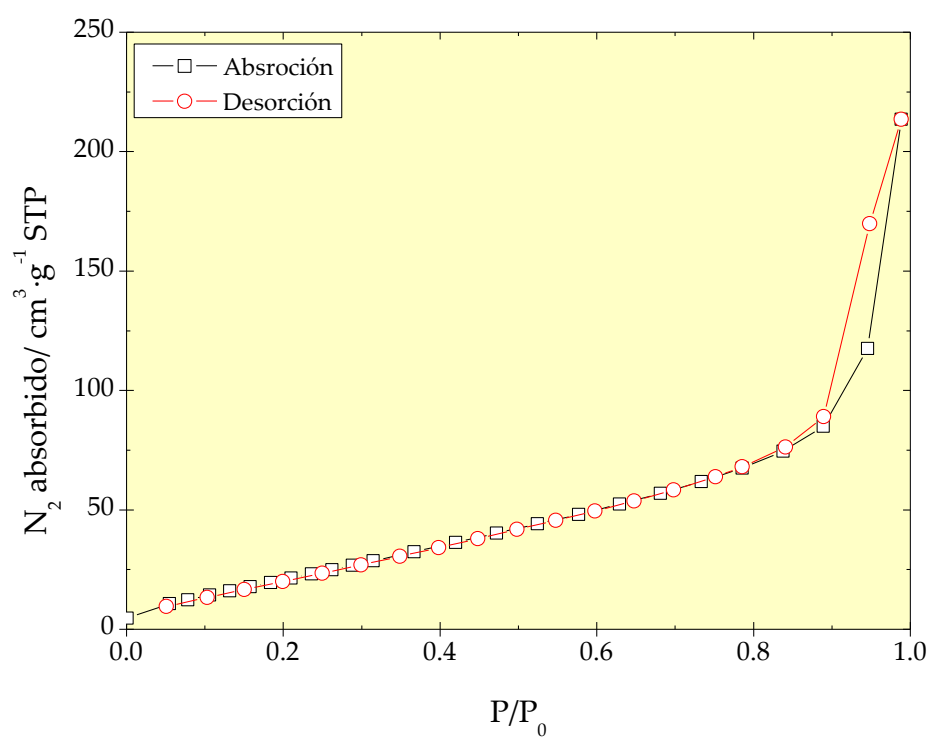


Figura 139. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu en agua desionizada

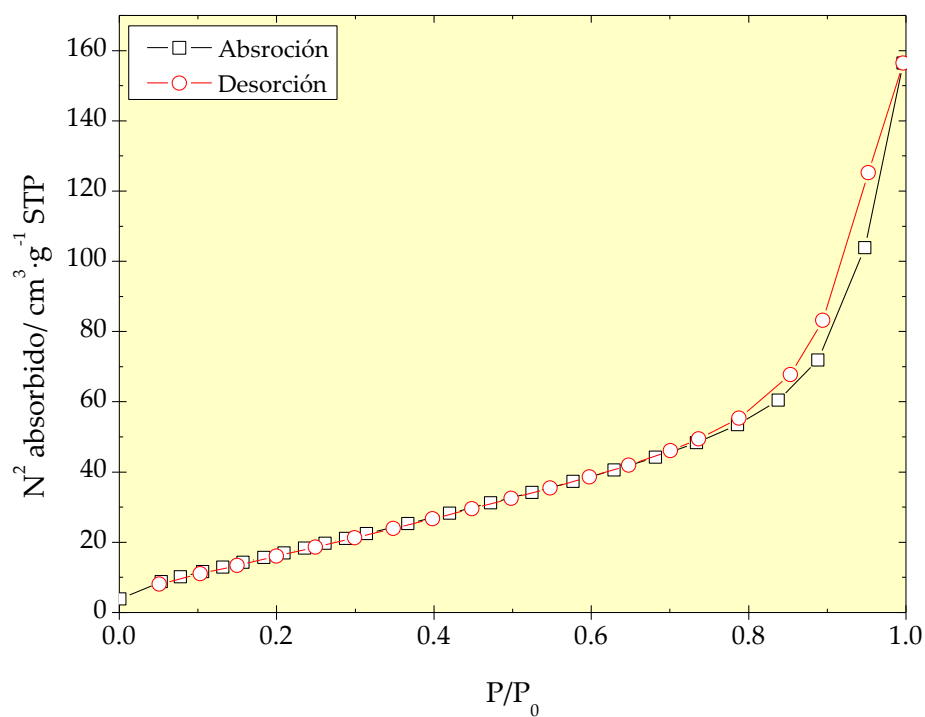


Figura 140. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu en agua Grimsel

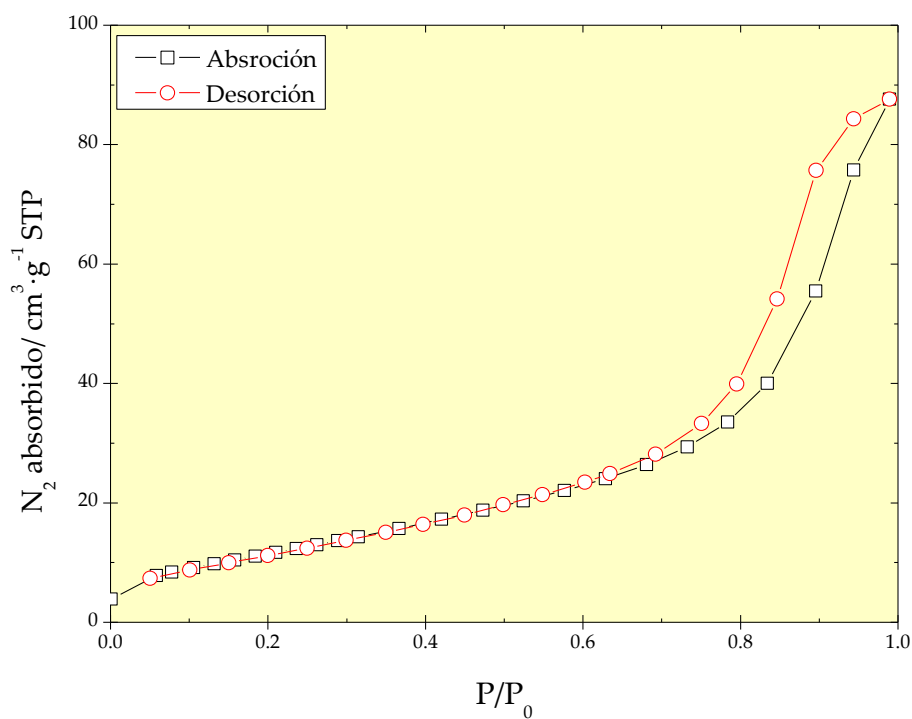


Figura 141. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu y Th en agua desionizada

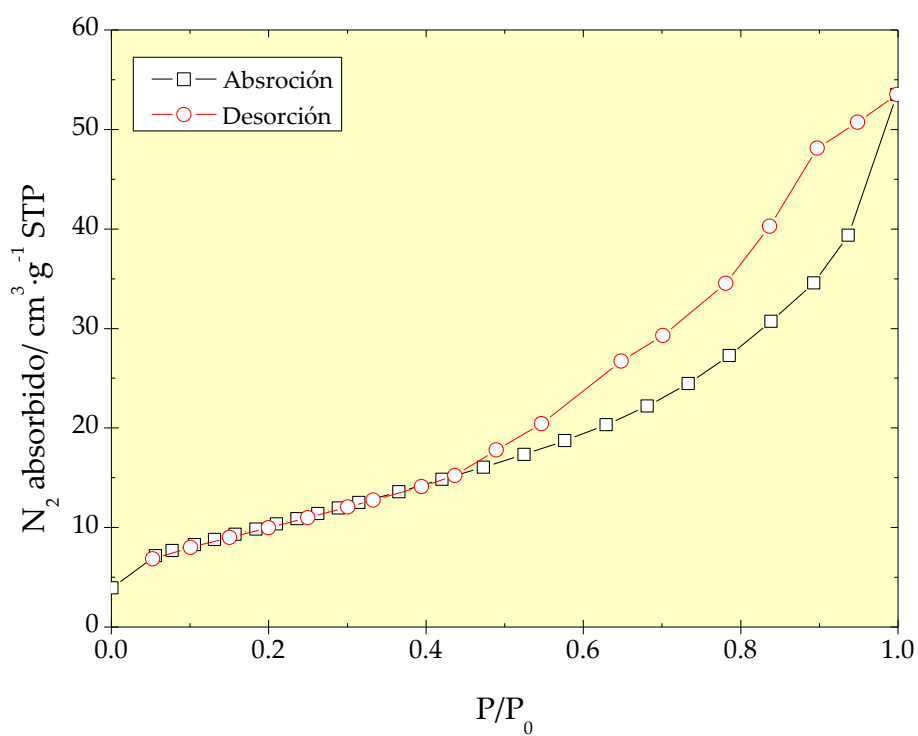


Figura 142. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Eu y Th en agua Grimsel

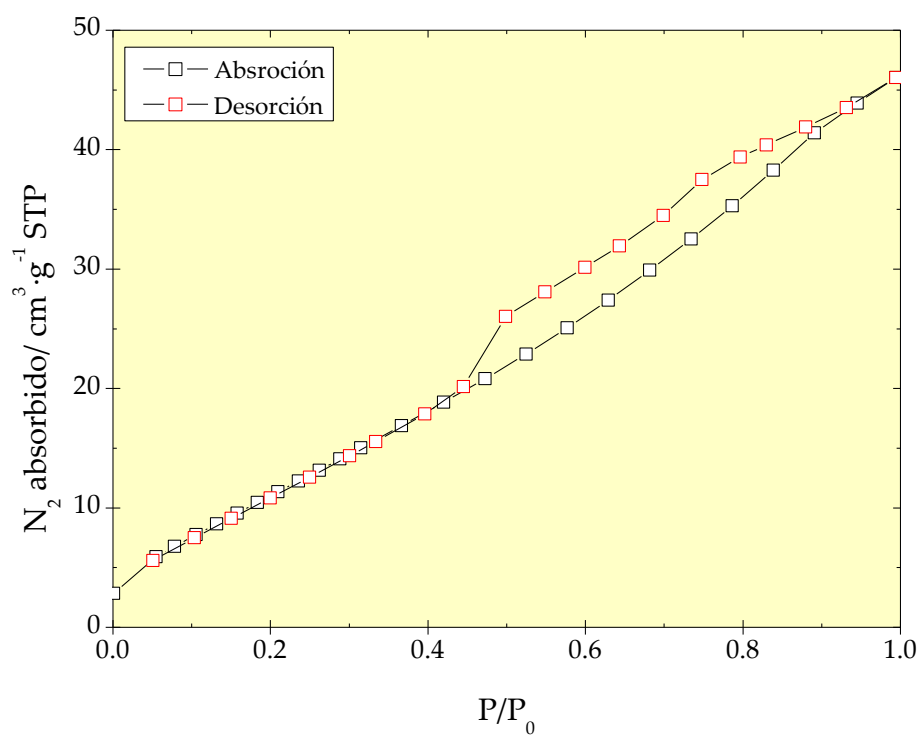


Figura 143. Isotherma de absorción de la studtita coprecipitada con Nd y Th en agua desionizada

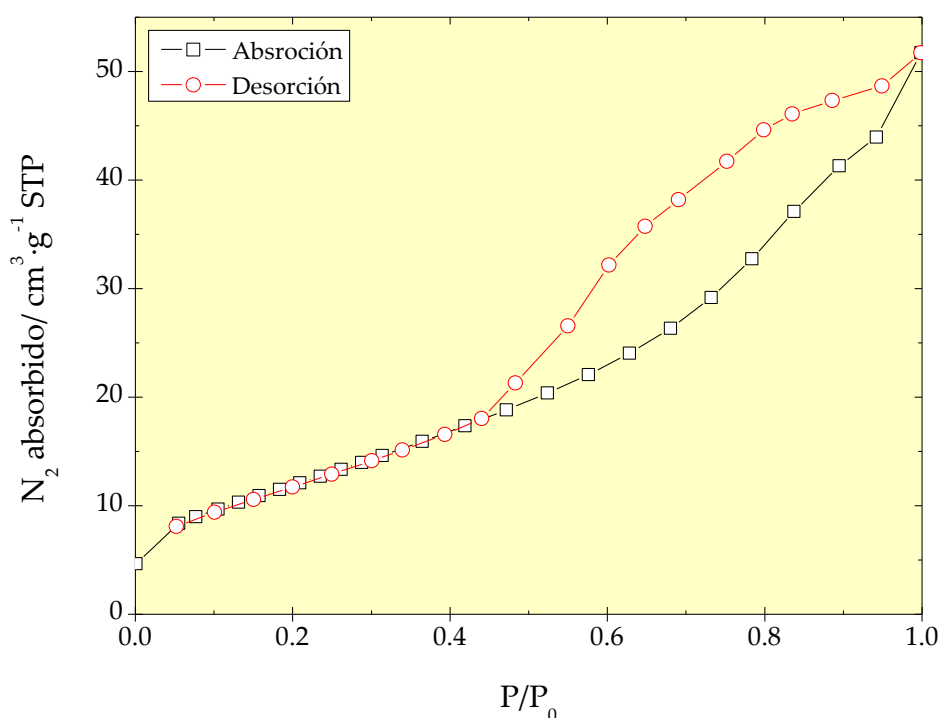


Figura 144. Isoterma de absorción de la studtita coprecipitada con Nd y Th en agua Grimsel

Para realizar un análisis más exhaustivo de las isothermas obtenidas se empleó el método de cálculo Modelless, explicado en el capítulo 2.5.1, para determinar una distribución de tamaño de poro acumulada de cada uno de los ciclos de histéresis obtenidos. En la Figura 145 se puede observar el valor del radio de poro acumulado frente a la presión relativa. Todas las muestras presentan un valor de radio de poro similar hasta un que la presión relativa alcanza un valor 0.9 en donde se observan pequeñas diferencias. Las muestras SD y SG correspondientes a studtita precipitada agua desionizada y Grimsel respectivamente, presentan un valor de radio de poro muy similar aunque, ligeramente superior para la muestra precipitada en agua Grimsel.

Al comparar estas muestras con la coprecipitada con Eu se puede observar que la presencia de lantánidos en el proceso de coprecipitación produce un ligero aumento del valor final del tamaño de poro acumulado. Lo que indicaría que durante la coprecipitación la estructura porosa de la muestra obtenida se vería afectado ligeramente por la presencia de iones, es decir, durante la formación de los agregados que constituyen la estructura porosa del material, estos podrían variar de tamaño del poro por la presencia de iones. Es importante

remarcar que los datos obtenidos de la determinación del tamaño y morfología del poro no permiten asegurar si se produce absorción en la estructura porosa del material.

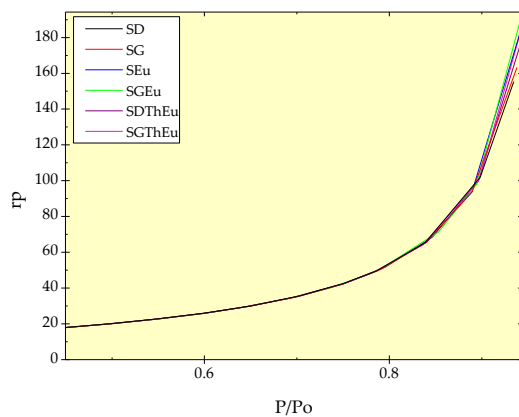


Figura 145. Representación de tamaño de poro

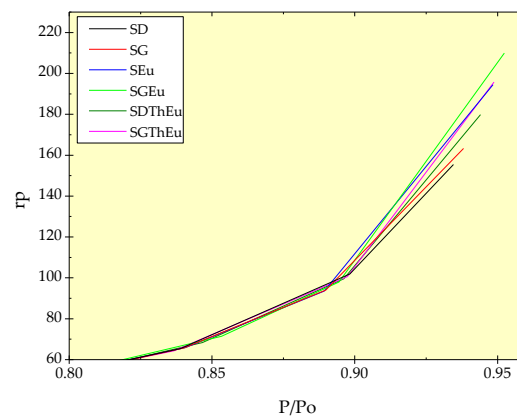


Figura 146. Detalle de la representación del radio de poro

5. Modelación

5.1 Modelación de los resultados experimentales obtenidos

En este apartado se pretende justificar los resultados experimentales obtenidos en este trabajo y descritos en el apartado anterior 4.3., mediante la modelación termodinámica de los resultados.

PHREEQC v3.0 es un programa que permite modelar procesos de disolución de minerales, simulando numerosos procesos como el equilibrio entre un mineral y agua, la formación de superficies de complejación, la formación de soluciones sólida, etc. Lo que permite obtener las especies en solución y las especies que precipitarían en esas condiciones.(Charlton and Parkhurst; Parkhurst and Appelo, 2013).

A continuación se discuten los resultados obtenidos al simular los ensayos de disolución presentados en el utilizando como base los datos experimentales obtenidos en los ensayos se ha determinado la [U] en solución en equilibrio con la studtita. Las condiciones de pH y E_h utilizados en los cálculos fueron obtenidos de los resultados experimentales con el objetivo de reproducir de manera más fiel posible el ensayo realizado en el laboratorio.

Para la modelación termodinámica de los resultados se utilizó el programa PHREEQC (Charlton and Parkhurst; Parkhurst and Appelo, 2013). Debido a que no se disponen datos sobre la solubilidad de la fase metastudtita la simulación de los resultados se ha realizado suponiendo que la toda la fase era studtita, aunque en todos los casos se utilizaron también otros minerales de uranilo con el objetivo de reproducir los resultados. La base de datos empleada para el trabajo fue creada por J. Quiñones y modificada para esta tesis utilizando como fuente la base de datos HATCHES (NDA-NEA, 2011) en donde se incluyeron los valores de solubilidad de minerales de uranilo no presentes y de los que existen datos en la bibliografía (Alonso et al., 1963; Giménez et al., 2013; Gorman - Lewis et al., 2008a; Gorman - Lewis et al., 2008b; Kubatko et al., 2003).

5.1.1 Resultados

A continuación se discuten los resultados de $[U]$ experimentales comparados con los cálculos de solubilidad por medio del código PHREEQC (Parkhurst and Appelo, 2013). En primer lugar se presentan los resultados de los experimentos de solubilidad en distintos medios previamente explicados en el capítulo 4.3.1, junto con los obtenidos de la simulación de cada medio (Figura 147 - Figura 149). En todos los casos la modelación propuesta permite obtener la $[U]$ experimental mediante la modelación termodinámica.

La discrepancia en el valor final obtenido está relacionada con que el sistema no representaba totalmente la fase sólida de uranio lixiviado ya que en los tres experimentos, la fase studtita sintetizada era una mezcla entre studtita y metastudtita (Figura 64 - Figura 66), como es el caso que se supone cuando se realiza la modelación termodinámica. Además, cuando se estudia los sistemas en medio AGB los valores de $[U]$ (para esas condiciones ambientales y en ausencia de radiación) podría producirse la precipitación de otras fases secundarias como son la becquerelita o la compreignacita. Para que se pueda producir la precipitación de estas fases se requerían tiempos de ensayo muchos mas largos de los empleados en este trabajo de investigación. Además, Wronkiewicz et al (Wronkiewicz et al., 1992; Wronkiewicz et al., 1996) describieron como se produce la formación de estas fases y la secuencia de transformación de estas fases secundarias a otras más estables y con una solubilidad mucho menor que la studtita..

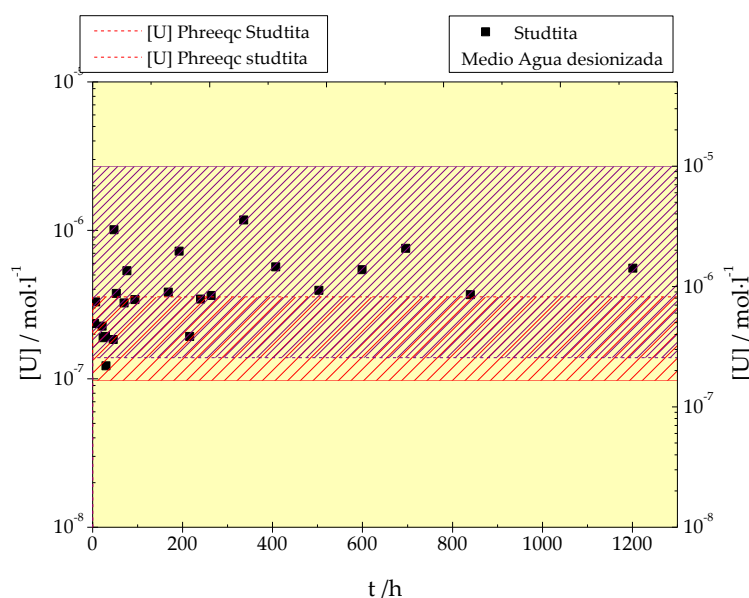


Figura 147. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en agua desionizada, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$ (Kubatko et al., 2003)) y en púrpura según Giménez et al. (Giménez et al., 2013)

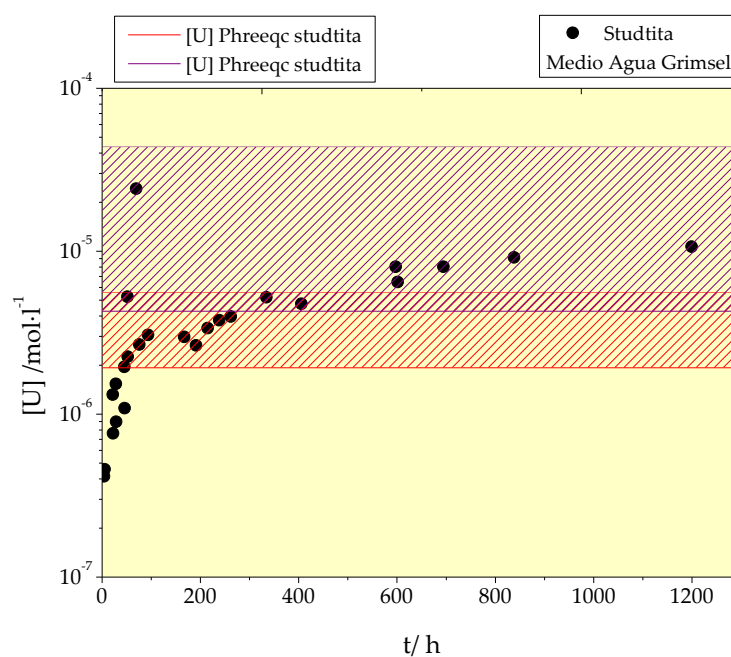


Figura 148. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en agua Grimsel, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$) (Kubatko et al., 2003)) y en púrpura según Gímenez et al (Giménez et al., 2013)

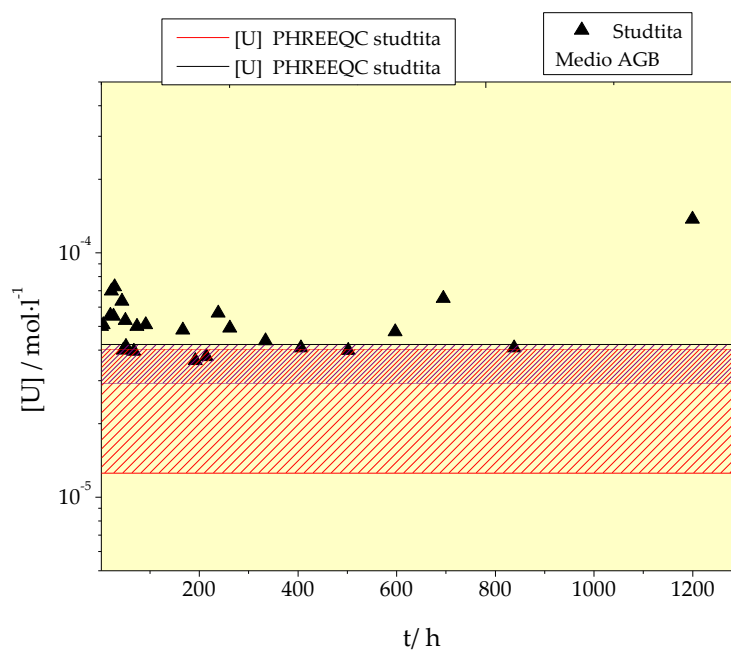


Figura 149. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de los peróxidos de uranilo en AGB, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$) (Kubatko et al., 2003)) y en púrpura según Gímenez et al (Giménez et al., 2013).

La simulación de los resultados de los experimentos realizados con studtita irradiada se muestra en Figura 151. En las gráficas se representa junto a los resultados experimentales, la [U] en solución obtenida utilizando la fase inicial de la muestra ($\text{UO}_3 \cdot 0.8\text{H}_2\text{O}$), junto con la [U] calculada como studtita y [U] calculada como la fase final metaschoepita. En todos los casos el valor de la [U] experimental fue mayor que el determinado tanto para la fase inicial y final. Esto se podía atribuir a que la fase inicial mayoritariamente amorfa (Figura 71 - Figura 73), es más soluble que la fase pura utilizada en el cálculo. Los resultados más dispares observados son los de la muestra agua desionizada, donde la [U] en solución es muy superior a la esperada, y por lo tanto no se pueden relacionar con los cálculos con el código. En medio Grimsel y AGB, la presencia de la fase amorfa aumenta la [U] en solución respecto a los cálculos, pero la rehidratación de la muestra y la formación de metaschoepita produce una bajada de la concentración que se puede relación con el valor obtenido en el cálculo.

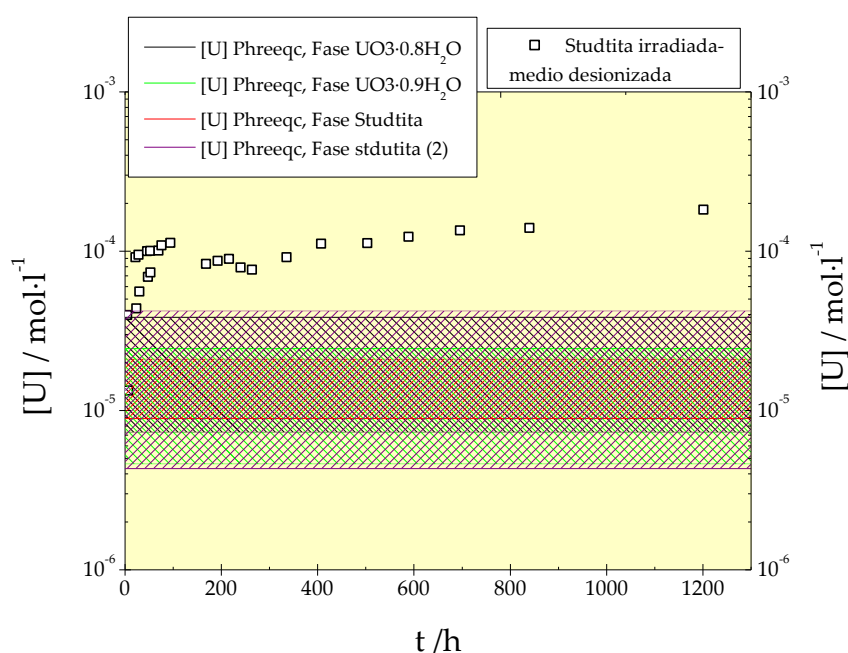


Figura 150. Resultados experimentales de los ensayos de solubilidad de studtita irradiada en agua desionizada, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$) (Kubatko et al., 2003) y en púrpura según (Giménez et al., 2013)

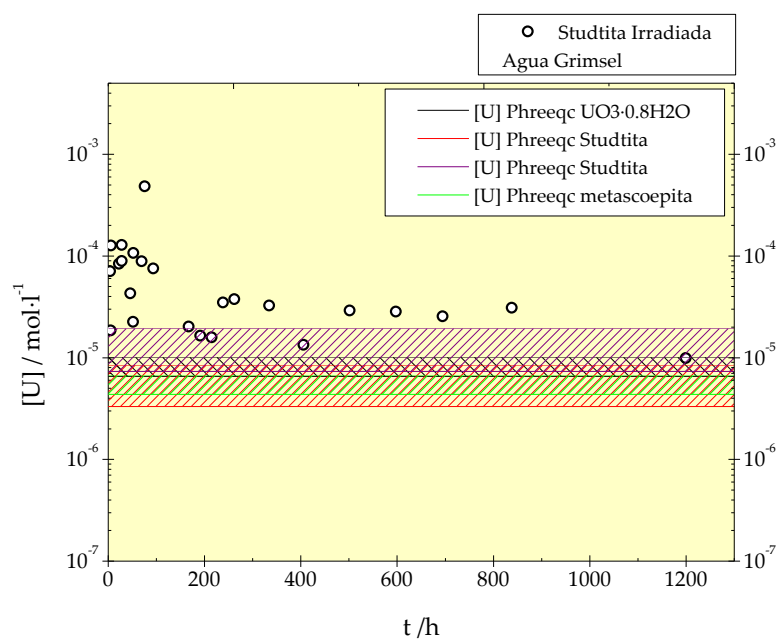


Figura 151. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad studtita irradiada en agua Grimsel, en rojo se presenta la solubilidad del U ($\log K_{so} = -2.8 \pm 0.1$) (Kubatko et al., 2003)) y en púrpura según Gímenez et al (Gímenez et al., 2013).

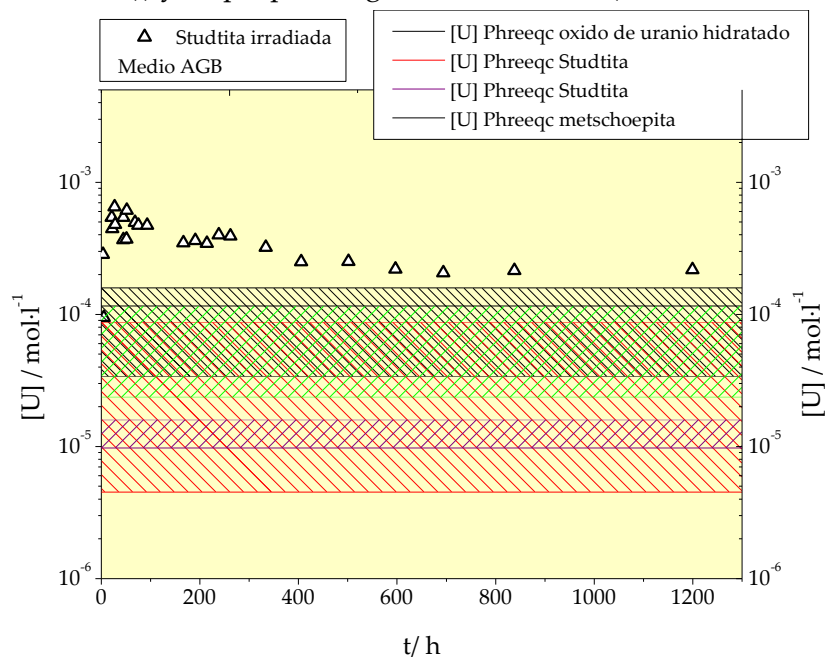


Figura 152. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad studtita irradiada en AGB con los resultado obtenidos con el código PHREEQC V.3(Parkhurst and Appelo, 2013)

Cuando se simula la variación de la $[U]$ con el pH representado en la Figura 153, donde se comparan con los obtenidos experimentalmente. La comparación de ambos resultados, permite extrapolar que los valores de $[U]$ en solución obtenidos experimentalmente no se pueden comparar con los resultados obtenidos mediante Phreeqc (Parkhurst and Appelo, 2013). La concentración siempre es mayor en el caso experimental. Este hecho se debe tanto a que el proceso de precipitación de la studtita, realizado a partir de la oxidación de UO_2 en medio AGB que cómo se expuso en los capítulos 4.1.1.1 y 4.1.3, la muestra obtenida era menos estable que la precipitada en otros medios con una menor proporción de iones, como que la fase estudiada no era una mezcla de studtita y metastudtita. La presencia de otras fase precipitadas y/o iones en la estructura facilitarían la disolución de la misma, aumentando por lo tanto la $[U]$ de uranio en solución respecto a la que se obtendría con una fase studtita pura en estudiada en medio AGB como es la simulada con el código.

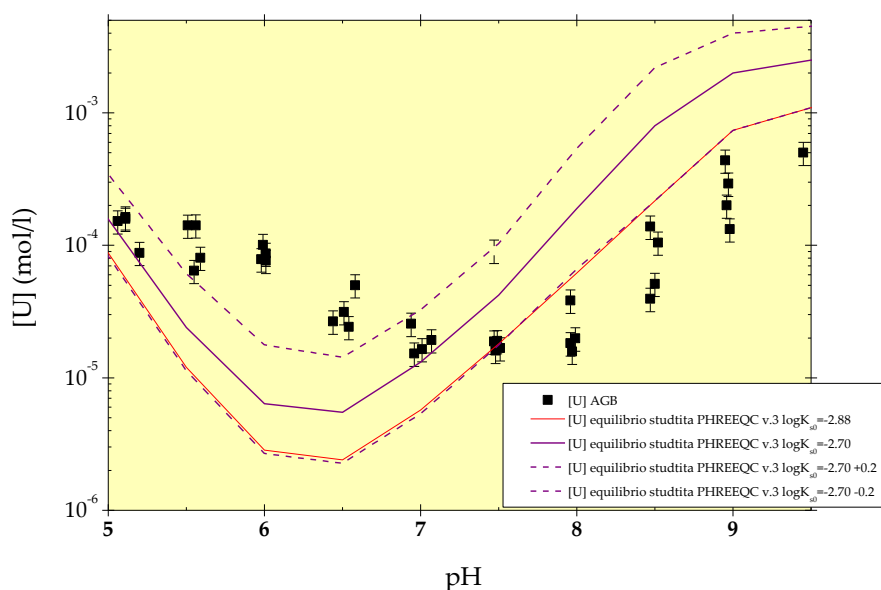


Figura 153. Comparación de los resultados experimentales de los ensayos de solubilidad con variación de pH studtita en AGB con los resultado obtenidos con el código PHREEQC V.3(Parkhurst and Appelo, 2013)

Los diagramas de predominio del uranio para los distintos medios de síntesis se pueden ver en las Figura 154 - Figura 159. En ellos se observa las fases estables del uranio para distintos valores de pH y Eh. Los diagramas de predominio se calcularon mediante el código Medusa (Puigdomenech, 2013) e introduciendo el producto de solubilidad de la studtita. Todos los casos se puede observar, para $[U] = 1 \cdot 10^{-5}$ M la presencia de un medio mas complejo, fuerza iónica mayor, disminuye el campo de estabilidad de la studtita. El diagrama obtenido para el AGB

(Figura 156) no se observa, la precipitación de schoepita, debido a la estabilización en solución del ion uranilo mediante la complejación con los carbonatos presentes (Keech et al., 2011; Shoesmith, 2000a). En el caso del diagrama obtenido para un medio tipo agua Grimsel (Figura 158) aunque existe una concentración de carbonatos importante en el medio, está no impedirá la precipitación de schoepita. Al disminuir la $[U(VI)]$ en solución en ninguno de los tres medios se produce la precipitación de schoepita, además el campo de estabilidad de la studtita disminuye, especialmente en el medio tipo AGB (Figura 157). Los diagramas independientemente de la concentración muestran que la fase studtita es estable a potenciales muy oxidantes.

Los ensayos presentados en el capítulo 4.3, que fueron realizadas en distintos medios al aire donde el potencial del medio de ensayo se mantuvo en unos valores de E_{SHE} entre 450 y 500 mV, para este valor del potencial la fase studtita no sería estable, por lo que se produciría la disolución, e incluso sería posible la precipitación de fase de uranilo hidratado como la schoepita. Sin embargo la precipitación de la studtita se realizó en medios muy oxidantes y a pH entre 1 – 3.

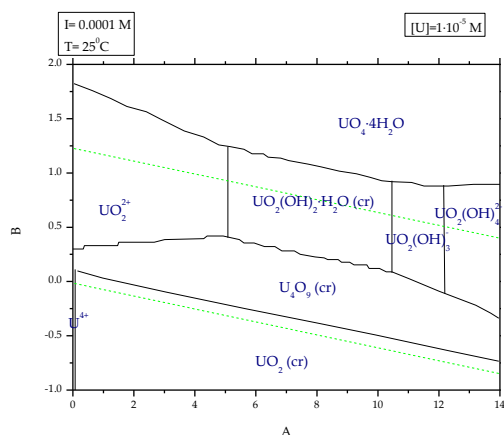


Figura 154. Diagrama de predominio de fases de U en agua deionizada. $[U]$ en solución $1 \cdot 10^{-5} M$

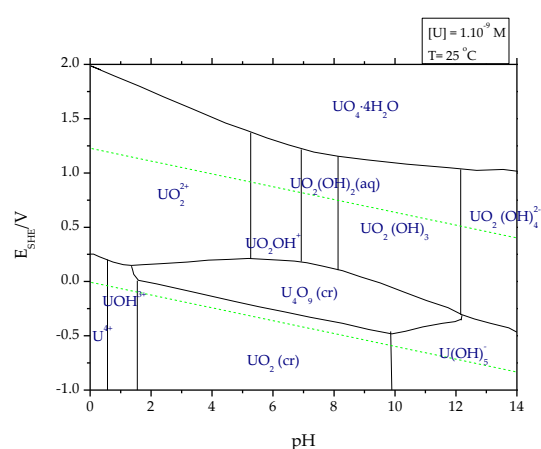


Figura 155. Diagrama de predominio de fases de U en agua deionizada. $[U]$ en solución $1 \cdot 10^{-10} M$

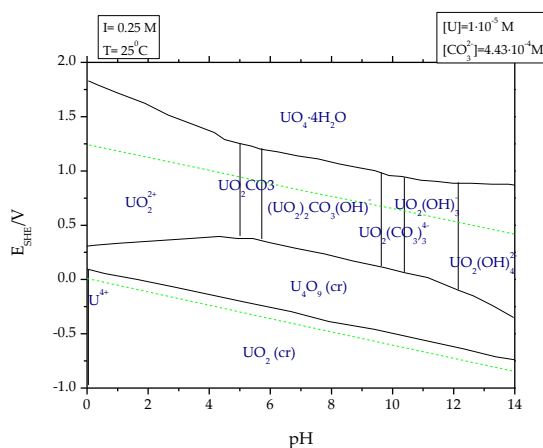


Figura 156. Diagrama de predominio de fases de U en AGB. [U] en solución $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

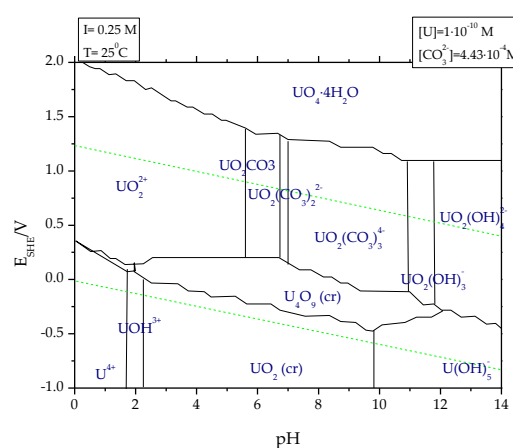


Figura 157. Diagrama de predominio de fases de U en AGB. [U] en solución $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

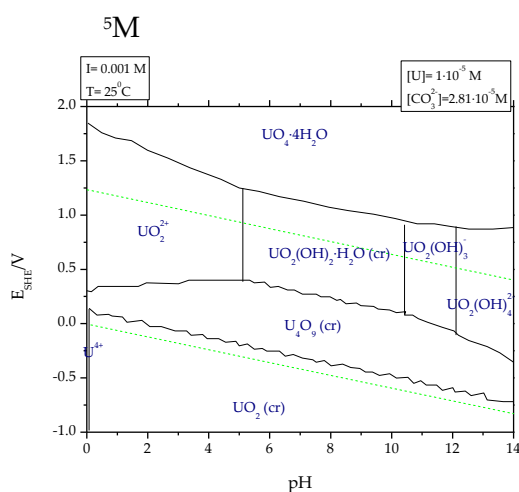


Figura 158. Diagrama de predominio de fases de U en agua Grimsel. [U] en solución $1 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

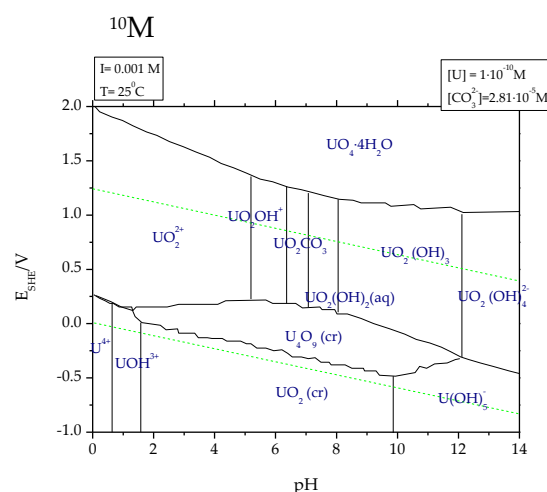


Figura 159. Diagrama de predominio de fases de U en agua Grimsel. [U] en solución $1 \cdot 10^{-10} \text{ M}$

La modelación termodinámica de los resultados obtenidos realizada permite extraer las conclusiones siguientes:

- Los resultados de concentración en solución de U parecen establecer la existencia de un control de la solubilidad por la studtita. Si bien los valores experimentales son ligeramente superiores a los calculados de solubilidad esta discrepancia se puede justificar tanto por estados de metaestabilidad del sistema como a la presencia conjunta de studtita y metastudtita.
- Por último, pero no menos importante indicar la relevancia de tener en cuenta la formación de fases secundarias (como la studtita o la metastudtita) en los estudios de evaluación de riesgos del repositorio.

5.2 Modelar la disolución de la studtita

Como se ha expuesto en la introducción el objetivo final de los estudios de disolución de combustible gastado y sus análogos es poder estimar el proceso de disolución del combustible en un AGP, a partir del momento en que se produzca el fallo de las barreras y por lo tanto el acceso del agua subterránea. Con este enfoque en este último apartado se pretende simular la disolución de la studtita en los diferentes medios estudiados. Para ello se utilizó el programa de modelación de reacciones cinéticas “Program for Chemical Kinetic Modelling” desarrollado en el grupo de investigación. Se trata de código (libre) que mediante la resolución de ecuaciones diferenciales acopladas conocer la evolución de la concentración de las especies de un sistema (Migallón de la Fuente et al., 2014; Migallon et al., 2012). El motor de cálculo empleado está basado en el código MAKSIMA (Carver et al., 1979).

Para la modelación del proceso de disolución de los resultados experimentales presentados en este trabajo de investigación se utilizó las ecuaciones cinéticas consideradas en el modelo MAM (Modelo de Alteración de la Matriz) desarrollado por CIEMAT, UPC y Enviro, que permiten establecer la tasa de alteración de la matriz de combustible, debido a la combinación de reacciones de oxidación y disolución. (Martínez Esparza et al., 2004a; Martínez Esparza et al., 2005; Rodríguez Villagra et al., 2011).

Tabla XVII. Ecuaciones de recombinación del agua consideradas en el MAM

Ec. nº	Reacción	K _{cinetica} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
1	H ₂ O = H ⁺ + OH ⁻	k(1) = 2.599E-05
2	H ⁺ + OH ⁻ = H ₂ O	k(2) = 1.430E+11
3	H ₂ O ₂ = H ⁺ + HO ₂ ⁻	k(3) = 3.560E-02
4	H ⁺ + HO ₂ ⁻ = H ₂ O ₂	k(4) = 2.000E+10
5	E ⁻ + H ₂ O = H + OH ⁻	k(5) = 1.900E+01
6	H + OH ⁻ = E ⁻ + H ₂ O	k(6) = 2.200E+07
7	OH + OH ⁻ = H ₂ O + O ⁻	k(7) = 1.300E+10
8	O ⁻ + H ₂ O = OH + OH ⁻	k(8) = 1.800E+06
9	HO ₂ = H ⁺ + O ₂ ⁻	k(9) = 8.000E+05
10	H ⁺ + O ₂ ⁻ = HO ₂	k(10) = 5.000E+10
11	E ⁻ + H ⁺ = H	k(11) = 2.300E+10
12	E ⁻ + E ⁻ = H ₂ + OH ⁻ + OH ⁻	k(12) = 5.500E+09
14	E ⁻ + O ₂ ⁻ = HO ₂ ⁻ + OH ⁻	k(14) = 1.300E+10
15	E ⁻ + HO ₂ = HO ₂ ⁻	k(15) = 2.000E+10
16	E ⁻ + H ₂ O ₂ = OH + OH ⁻	k(16) = 1.100E+10

Ec. nº	Reacción	K _{cinetica} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
17	$E^- + O_2 = O_2^-$	$k(17) = 1.900E+10$
18	$E^- + HO_2^- = O^- + OH^-$	$k(18) = 3.500E+09$
19	$OH + OH = H_2O_2$	$k(19) = 5.500E+09b$
20	$OH + E^- = OH^-$	$k(20) = 3.000E+10$
21	$OH + H = H_2O$	$k(21) = 7.000E+09$
22	$OH + HO_2 = H_2O + O_2$	$k(22) = 6.600E+09$
23	$OH + O_2^- = O_2 + OH^-$	$k(23) = 1.000E+10$
24	$OH + H_2O_2 = HO_2 + H_2O$	$k(24) = 2.700E+07$
25	$OH + H_2 = H + H_2O$	$k(25) = 3.400E+07$
26	$OH + HO_2^- = HO_2 + OH^-$	$k(26) = 7.500E+09$
27	$H + H = H_2$	$k(27) = 7.800E+09$
28	$H + O_2^- = HO_2^-$	$k(28) = 2.000E+10$
29	$H + HO_2 = H_2O_2$	$k(29) = 1.000E+10$
30	$H + H_2O_2 = H_2O + OH$	$k(30) = 9.000E+07$
31	$H + O_2 = HO_2$	$k(31) = 2.100E+10$
32	$HO_2 + HO_2 = H_2O_2 + O_2$	$k(32) = 8.400E+05$
33	$HO_2 + O_2^- = O_2 + HO_2^-$	$k(33) = 9.600E+07$
34	$O_2^- + O_2^- = HO_2^- + O_2 - H^+$	$k(34) = 1.800E+09$
35	$OH + O^- = HO_2^-$	$k(35) = 1.800E+10$
36	$H_2O_2 = H_2O + O$	$k(36) = 1.000E-03$
37	$O + O = O_2$	$k(37) = 1.000E+09$

Tabla XVIII. Reacciones de recombinación de carbonatos consideradas en el MAM

Ec. nº	Reacción	K _{cinetica} (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
38	$H^+ + CO_3^{2-} = HCO_3^-$	$k(38)=5.000E10$
39	$CO_2 + H_2O = H^+ + HCO_3^-$	$k(39)=2.000E04$
40	$H^+ + HCO_3^- = CO_2 + H_2O$	$k(40)=5.000E10$
41	$HCO_3^- + H^+ = CO_3^{2-}$	$k(41)=2.000E00$
42	$CO_2 + E^- = CO_2^-$	$K(42)=7.700E09$
43	$HCO_3^- + OH = CO_3^- + H_2O$	$k(43)=8.500E06$
44	$CO_3^{2-} + OH = CO_3^- + OH^-$	$k(44)=3.900E08$
45	$HCO_3^- + H = H_2 + CO_3^-$	$k(45)=4.400E04$
46	$CO_3^{2-} + E^- = CO_2^- + OH^- + OH^- - H_2O$	$k(46)=3.900E05$
47	$CO_3^- + CO_3^- = C_2O_6^{2-}$	$k(47)=1.400E07$
48	$CO_3^- + H_2O_2 = CO_3^{2-} + O_2^- + H^+ + H^+$	$k(48)=9.800E05$
49	$CO_3^- + HO_2^- = CO_3^{2-} + O_2 + H^+$	$k(49)=1.000E07$
50	$CO_3^- + O_2^- = CO_3^{2-} + O_2$	$k(50)=4.000E08$

Ec. nº	Reacción	Kcinetica (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
51	CO ₃ ⁻ + CO ₂ ⁻ = CO ₃₂ ⁻ + CO ₂	k(51)=3.000E08
52	CO ₂ ⁻ + E ⁻ = HCOO ⁻ + OH ⁻ - H ₂ O	k(52)=1.000E09
53	CO ₂ ⁻ + CO ₂ ⁻ = C ₂ O ₄₂ ⁻	k(53)=6.500E08
54	CO ₂ ⁻ + O ₂ = CO ₂ + O ₂ ⁻	k(54)=2.000E09
55	CO ₂ ⁻ + H ₂ O ₂ = CO ₂ + OH ⁻ + OH	k(55)=7.300E05
56	CO ₂ ⁻ + HCO ₃ ⁻ = HCOO ⁻ + CO ₃ ⁻	k(56)=1.000E03
57	C ₂ O ₆₂ ⁻ = C ₂ O ₄₂ ⁻ + O ₂	k(57)=1.000E00
58	C ₂ O ₆₂ ⁻ = HO ₂ ⁻ + OH ⁻ + CO ₂ + CO ₂ - H ₂ O	k(58)=2.000E02
59	CO ₃ ⁻ + C ₂ O ₄₂ ⁻ = C ₂ O ₄ ⁻ + CO ₃₂ ⁻	k(59)=3.000E03
60	C ₂ O ₄₂ ⁻ + E ⁻ = C ₂ O ₄₃ ⁻	k(60)=3.100E07
61	C ₂ O ₄₂ ⁻ + OH = C ₂ O ₄ ⁻ + OH ⁻	k(61)=7.700E06
62	CO ₃ ⁻ + HCOO ⁻ = HCO ₃ ⁻ + CO ₂ ⁻	k(62)=1.500E05
63	HCOO ⁻ + OH = H ₂ O + CO ₂ ⁻	k(63)=3.200E09
64	HCOO ⁻ + H = H ₂ + CO ₂ ⁻	k(64)=2.100E08
65	HCOO ⁻ + E ⁻ = H ₂ + CO ₂ ⁻ - H ⁺	k(65)=8.000E08

Tabla XIX. Reacciones de recombinación de los cloruros consideradas en el MAM

Ec. nº	Reacción	Kcinetica (M ⁻¹ ·s ⁻¹)
66	OH + Cl ⁻ = ClOH ⁻	k(66) = 4.300E+09
67	OH + HClO = ClO + H ₂ O	k(67) = 9.000E+09
68	OH + ClO ₂ ⁻ = ClO ₂ + H ₂ O - H ⁺	k(68) = 6.300E+09
69	E ⁻ + Cl = Cl ⁻ + H ₂ O	k(69) = 1.000E+10
70	E ⁻ + Cl ₂ ⁻ = Cl ⁻ + Cl ⁻ + H ₂ O	k(70) = 1.000E+10
71	E ⁻ + ClOH ⁻ = Cl ⁻ + OH ⁻ + H ₂ O	k(71) = 1.000E+10
72	E ⁻ + HClO = ClOH ⁻	k(72) = 5.300E+10
73	E ⁻ + Cl ₂ = Cl ₂ ⁻	k(73) = 1.000E+10
74	E ⁻ + Cl ₃ ⁻ = Cl ₂ ⁻ + Cl ⁻	k(74) = 1.000E+10
75	E ⁻ + ClO ₂ ⁻ = ClO + OH ⁻ - H ⁺	k(75) = 4.500E+10
76	E ⁻ + ClO ₃ ⁻ = ClO ₂ + OH ⁻ - H ⁺	k(76) = 0.000E+00
77	H + Cl = Cl ⁻ + H ⁺	k(77) = 1.000E+10
78	H + Cl ₂ ⁻ = Cl ⁻ + Cl ⁻ + H ⁺	k(78) = 8.000E+09
79	H + ClOH ⁻ = Cl ⁻ + H ₂ O	k(79) = 1.000E+10
80	H + Cl ₂ = Cl ₂ ⁻ + H ⁺	k(80) = 7.000E+09
81	H + HClO = ClOH ⁻ + H ⁺	k(81) = 1.000E+10
82	H + Cl ₃ ⁻ = Cl ₂ ⁻ + Cl ⁻ + H ⁺	k(82) = 1.000E+10
83	HO ₂ + Cl ₂ ⁻ = Cl ⁻ + HCl + O ₂	k(83) = 4.000E+09
84	HCl = Cl ⁻ + H ⁺	k(84) = 5.000E+05

Ec. nº	Reacción	Kcinetica (M-1·s-1)
85	$\text{HO}_2 + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_2^- + \text{H}^+ + \text{O}_2$	$k(85) = 1.000\text{E}+09$
86	$\text{HO}_2 + \text{Cl}_3^- = \text{Cl}_2^- + \text{HCl} + \text{O}_2$	$k(86) = 1.000\text{E}+09$
87	$\text{O}_2^- + \text{Cl}_2^- = \text{Cl}^- + \text{Cl}^- + \text{O}_2$	$k(87) = 1.200\text{E}+10$
88	$\text{O}_2^- + \text{HClO} = \text{ClOH}^- + \text{O}_2$	$k(88) = 7.500\text{E}+06$
89	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2^- = \text{HCl} + \text{HCl} + \text{O}_2^-$	$k(89) = 1.400\text{E}+05$
90	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Cl}_2 = \text{HO}_2 + \text{Cl}_2^- + \text{H}^+$	$k(90) = 1.900\text{E}+02$
91	$\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HClO} = \text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$	$k(91) = 1.700\text{E}+05$
92	$\text{OH}^- + \text{Cl}_2^- = \text{ClOH}^- + \text{Cl}^-$	$k(92) = 7.300\text{E}+06$
93	$\text{OH}^- + \text{Cl}_2 = \text{HClO} + \text{Cl}^-$	$k(93) = 1.000\text{E}+10$
94	$\text{H}^+ + \text{ClOH}^- = \text{Cl} + \text{H}_2\text{O}$	$k(94) = 2.100\text{E}+10$
95	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{HClO} + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+$	$k(95) = 2.000\text{E}+02$
96	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_2 = \text{O}_2 + \text{HClO} + \text{HCl}$	$k(96) = 0.000\text{E}+00$
97	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O} = \text{HClO} + \text{HClO}$	$k(97) = 1.000\text{E}+02$
98	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{ClO}_2^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$	$k(98) = 1.000\text{E}+02$
99	$\text{H}_2\text{O} + \text{Cl}_2\text{O}_4 = \text{HClO} + \text{HCl} + \text{O}_4$	$k(99) = 1.000\text{E}+02$
100	$\text{O}_4 = \text{O}_2 + \text{O}_2$	$k(100) = 1.000\text{E}+05$
101	$\text{Cl}^- + \text{Cl} = \text{Cl}_2^-$	$k(101) = 2.100\text{E}+10$
102	$\text{Cl}^- + \text{ClOH}^- = \text{Cl}_2^- + \text{OH}^-$	$k(102) = 9.000\text{E}+04$
103	$\text{Cl}^- + \text{HClO} = \text{Cl}_2 + \text{OH}^-$	$k(103) = 6.000\text{E}-02$
104	$\text{Cl}^- + \text{Cl}_2 = \text{Cl}_3^-$	$k(104) = 1.000\text{E}+04$
105	$\text{ClOH}^- = \text{OH} + \text{Cl}^-$	$k(105) = 6.100\text{E}+09$
106	$\text{Cl}_2^- = \text{Cl} + \text{Cl}^-$	$k(106) = 1.100\text{E}+05$
107	$\text{Cl}_2^- + \text{Cl}_2^- = \text{Cl}_3^- + \text{Cl}^-$	$k(107) = 7.000\text{E}+09$
108	$\text{Cl}_3^- = \text{Cl}_2 + \text{Cl}^-$	$k(108) = 5.000\text{E}+04$
109	$\text{ClO} + \text{ClO} = \text{Cl}_2\text{O}_2$	$k(109) = 1.500\text{E}+10$
110	$\text{ClO}_2 + \text{ClO}_2 = \text{Cl}_2\text{O}_4$	$k(110) = 1.000\text{E}+02$
111	$\text{Cl}_2\text{O}_2 + \text{ClO}_2^- = \text{ClO}_3^- + \text{Cl}_2\text{O}$	$k(111) = 1.000\text{E}+02$
112	$\text{E}^- + \text{ClO}_3^- = \text{ClO}_3^{2-}$	$k(112) = 1.600\text{E}+05$
113	$\text{ClO}_3^{2-} + \text{OH}^- = \text{OH}^- + \text{ClO}_3^-$	$k(113) = 1.000\text{E}+10$
114	$\text{ClO}_3^{2-} + \text{O}^- = \text{OH}^- + \text{ClO}_3^- - \text{H}^+$	$k(114) = 1.200\text{E}+09$
115	$\text{HClO} + \text{HClO} = \text{Cl}^- + \text{ClO}_2^- + \text{H}^+ + \text{H}^+$	$k(115) = 6.000\text{E}-09$
116	$\text{ClO}_2^- + \text{HClO} = \text{Cl}^- + \text{ClO}_3^- + \text{H}^+$	$k(116) = 9.000\text{E}-07$
117	$\text{HClO} + \text{HClO} = \text{O}_2 + \text{HCl} + \text{HCl}$	$k(117) = 3.000\text{E}-10$
118	$\text{HClO} + \text{Cl} = \text{Cl}_2 = \text{HClO} + \text{Cl}$	$k(118) = 9.000\text{E}03$
119	$\text{Cl}_2 = \text{HClO} + \text{Cl}^- + \text{H}^+ - \text{H}_2\text{O}$	$k(119) = 1.500\text{E}01$

Es importante remarcar que en este modelo de disolución de la fase secundaria studtita, se sigue describiendo la reactividad de la nueva fase en función de los resultados de caracterización microestructural presentados en este documento:

- El área superficial específica, es constante y no variará durante todo el proceso de lixiviación.
- La densidad de puntos de coordinación será constante, cada vez que se disuelva un átomo de U aparecerá otro en la superficie disponible.
- No existe un proceso de oxidación, puesto que se trata de una fase oxidada de U(VI).

A partir de estas hipótesis se plantearon las siguientes reacciones de lixiviación de la fase secundaria que se muestran en la Tabla XX; como se puede comprobar, guardan una gran similitud con las propuestas en el modelo MAM para la disolución del SF, puesto que al tratarse de una fase de U(VI) oxidada, se consideró adecuado ya que la base utilizada es el mismo modelo.

Tabla XX. Reacciones propuesta en la disolución de la studtita

120	$\text{Stud} + \text{H}^+ = \text{StdH} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} - \text{H}^+$	$k(120) = 4.000\text{E}-6$
121	$\text{Stud} + \text{HCO}_3^- = \text{UO}_3\text{-C} + \text{E}^- + \text{E}^-$	$k(121) = 1.500\text{E}-7$
122	$\text{UO}_3\text{-C} + \text{HCO}_3^- = \text{UO}_2\text{-C} + \text{H}^+$ (de Pablo et al., 2003a)	$K(122) = 1.000\text{E}+16$

El objetivo del estudio es modelar los tres medios empleados en el trabajo de investigación, reproduciendo en cada uno de los casos las condiciones de cada ensayo (tiempo, masa de studtita, volumen, pH) (ver en Tabla XXI la composición química del agua y el tiempo empleado para la simulación), la concentración de carbonatos cloruros fue determinada mediante el código PHREEQC V3 (Parkhurst and Appelo, 2013) para las condiciones de cada uno de los medios.

Al igual que ocurría en el modelo MAM no se tienen en cuenta posibles procesos de precipitación que pudieran tener lugar en el sistema, con la consiguiente formación de fases secundarias.

Uno de los valores que es necesario definir para poder modelar la reactividad superficial es el valor de densidad de puntos de coordinación para la studtita, al no existir valor alguno en la bibliografía, se optó por utilizar, de manera conservativa, el valor de densidad de puntos de coordinación medido para el U_3O_8 por Clarens (Clarens, 2004) que es de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

Tabla XXI. Composición química del agua y el tiempo de ensayo para cada experimento

	Agua Desionizada	Agua Subterránea Grimsel	Agua Granítico Bentonítica
Masa/g	0.095	0.095	0.394
Volumen/ dm ³	0.45	0.42	0.34
[HCO ₃ ⁻]	$9.141 \cdot 10^{-11}$	$4.163 \cdot 10^{-7}$	$5.258 \cdot 10^{-6}$
[CO ₃ ⁻²]	$1.093 \cdot 10^{-5}$	$1.076 \cdot 10^{-5}$	$2.074 \cdot 10^{-4}$
[CO ₂]	$3.073 \cdot 10^{-6}$	$1.989 \cdot 10^{-5}$	$2.499 \cdot 10^{-3}$
[Cl ⁻]	0	$2.172 \cdot 10^{-4}$	0.185
pH	5.8	7.6	7.1
Tiempo / s	$1.62 \cdot 10^4 - 4.32 \cdot 10^6$	$1.50 \cdot 10^4 - 4.32 \cdot 10^6$	$6.30 \cdot 10^3 - 4.32 \cdot 10^6$

Dado que se trata de una primera aproximación con un gran número de incertidumbres que es necesario abordar, en este trabajo de investigación se planteó la realización de un análisis de sensibilidad que permitiera definir, cuales son los valores más adecuados para cada uno de los parámetros y definir la relevancia de cada uno de ellos en el modelo. Los parámetros sometidos al análisis de sensibilidad fueron: la cantidad de superficie reactiva, es decir, la densidad de puntos de coordinación considerada y el valor de las constantes de las reacciones de disolución de la studtita (ver Tabla XX, reacciones cinéticas 120 y 121).

En la Tabla XXII, se recopilan la matriz de simulaciones realizadas y como de manera sistematizada se variaron cada una de ellas al objeto de poder determinar el óptimo de los valores que permite reproducir los ensayos de lixiviación presentados en este trabajo de investigación, como la influencia de cada uno de estos parámetros en el modelo.

Tabla XXII. Variables estudiadas en la modelación

	Agua Desionizada	Agua Subterránea Grimsel	Agua Granítico Bentonítica
Número de puntos de coordinación (N Sites)	1N Sites	1N Sites	1N Sites
	2N Sites	2N Sites	2N Sites
	3N Sites	3N Sites	3N Sites
	4N Sites	4N Sites	4N Sites
K(120)	1.000E-03	1.000E-03	1.000E-03
	4.000E-06	4.000E-06	4.000E-06
	1.000E-08	5.500E-05	1.000E-08
K(121)	1.500E-05	1.500E-05	1.500E-05
	1.500E-06	1.500E-06	1.500E-06
	1.000E-08	1.000E-08	1.000E-08

5.2.1 Influencia de densidad de puntos de coordinación

Como es de sobra conocido, las fases secundarias de U presentan una elevada complejidad para la medida de la densidad de puntos de coordinación, de hecho en la actualidad sólo se ha determinado dicho valor para el $U_3O_8(s)$, por lo que para la modelación de los resultados se utilizará el valor propuesto por Clarens et al. (Clarens, 2004) suponiendo que será del mismo orden de magnitud el de la fase studtita.

Se ha iniciado el análisis de sensibilidad para este valor puesto que se desconoce, cuál es su influencia en el modelo de disolución de la fase secundaria. Por lo que para cada uno de los medios se analizó la influencia de este parámetro en la velocidad de disolución de la studtita modelada. Para determinar la influencia de este parámetro, en todas las modelaciones realizadas se fijaron los valores de resto de constantes cinéticas a las reflejadas en la Tabla XX.

La densidad de puntos de coordinación, es un parámetro fundamental en los modelos de predicción del proceso de lixiviación de un material en presencia de una disolución, sistema en donde ocurre oxidación superficial, disolución, adsorción de elementos en la superficie, etc. La superficie de un sólido en presencia de agua se encuentra cubierta por grupos hidroxilo, dicha superficie posee un número finito capas donde enlazar iones metálicos. El número de puntos reactivos se definirá como densidad de puntos de coordinación. (Clarens, 2004; Rodríguez et al., 2010; Stumm, 1992; Stumm and Morgan, 1996)

Teniendo en cuenta la caracterización de las fases formadas en este trabajo de investigación, se observa que las fases studtita sintetizadas y sometidas a los experimentos de lixiviación presentan una elevada superficie específica. Estos datos son fundamentales cuando la studtita es sometida a un experimento de lixiviación, el sólido entra en contacto directo con todo el lixivante. Es razonable suponer que más de una capa del material entra en contacto con el lixivante, por lo que el valor más razonable de densidad de puntos de coordinación sería el 2 ó 3 el determinado por Clarens, siendo 4 ó 1 los valores extremos considerados; es decir, 1 simularía una reactividad similar a un sólido con mucha menor área superficial específica y el 4 sería suponer que los mesoporos caracterizados tienen una gran influencia en la lixiviación y permite el acceso de lixivante a prácticamente toda la superficie del material. El caso de 2 veces, pretende modelar la existencia de una reactividad mayor que la de la fase considerada y el con el de 3 veces se intenta modelar el caso donde los mesoporos tienen una mayor contribución en el acceso del lixivante al contacto con el material.

Los resultados obtenidos de la modelación realizada para cada una de las cuatro hipótesis antes expuestas se presentan en la Figura 160 - Figura 162. En todos los casos modelados se constata que al aumentar la densidad de puntos de coordinación aumenta la $[U]$ alcanzada, debido a que la masa inicial de studtita en contacto con el lixiviante es mayor. Si se estudia de manera independientemente cada uno de los medios en los que se mantiene una relación superficie volumen común, se observó que el medio Grimsel que la concentración para la densidad de puntos de coordinación determinada por Clarens (Clarens, 2004), la concentración es hasta un orden de magnitud menor que la experimental. A medida que en el modelo se incluyó una densidad de puntos de coordinación mayor (2 veces y 3 veces la densidad inicial) la evolución de la concentración aumentó hasta reproducir completamente la evolución observada en los experimentos de este trabajo de investigación. Estos resultados indican que para simular los resultados en media Grimsel la concentración inicial de studtita adecuada sería con un valor del la densidad de puntos de coordinación tres veces la inicial.

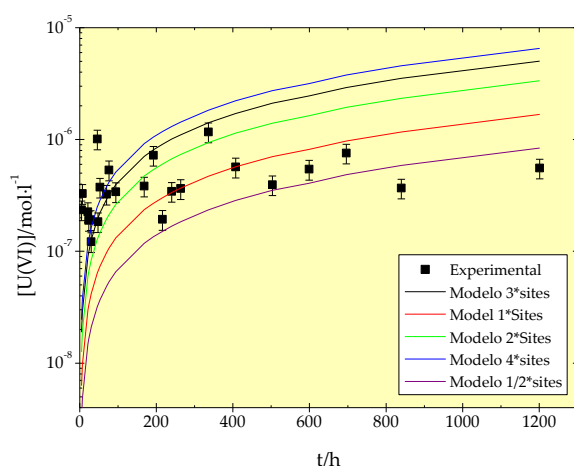


Figura 160. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en agua desionizada

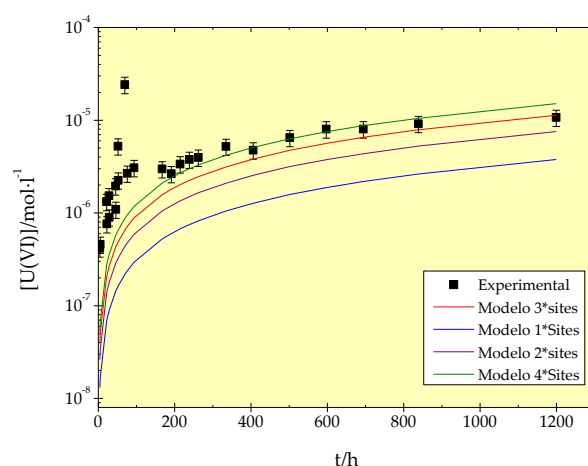


Figura 161. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en agua Grimsel

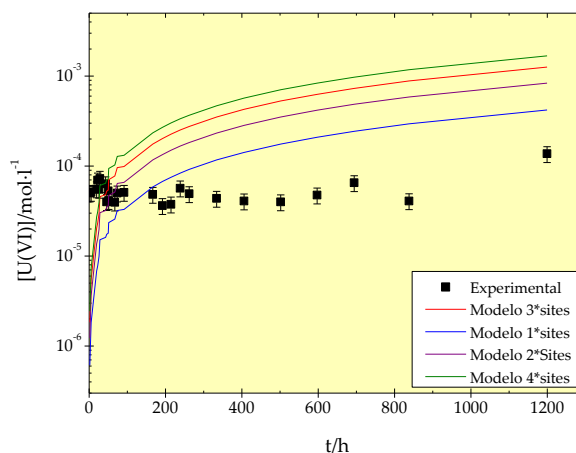


Figura 162. Influencia de la densidad de puntos de coordinación en AGB

En los otros medios, utilizando el valor determinado por Clarens, permite obtener con el modelo una concentración en solución muy aproximada a la experimental. Según estos resultados, la densidad de puntos de coordinación de la studtita en agua Grimsel sería tres veces mayor que la de studtita precipitada en agua Desionizada o AGB.

5.2.2 Influencia de la constante de hidrólisis en la disolución de la studtita

Mediante el estudio de sensibilidad de la variación de la constante de hidrólisis se pretende determinar en función del medio, la influencia de esta reacción en la disolución de la studtita, es decir, se evalúa la facilidad de esta fase oxidada de U(VI) a disolverse en el lixiviante. Para ello se ha mantenido constante el valor de la constante cinética de las reacciones 121 y 122 (Tabla XX) y se variará la constante en los valores propuestos en la Tabla XXII.

Los resultados obtenidos en el estudio de sensibilidad se muestran para cada uno de los medios de Figura 163 - Figura 168. En estas figuras se pueden constatar la evolución de la $[U]$ en función del valor de la constante cinética de hidrólisis de la studtita y el medio de síntesis.

Si se recuerda lo descrito en los capítulos 4.1 y 4.3, se sabe que el medio de influir en la estabilidad de la fase disminuyendo su estabilidad frente a campos de irradiación γ , como aumentando su solubilidad, determinada por la composición de carbonatos. Teniendo en cuenta los resultados experimentales recopilados en esta memoria, resulta lógico suponer que la influencia de la reacción de hidrólisis en la $[U]$ se vea condicionada por la concentración de carbonatos del medio. Es decir, con agua desionizada (Figura 163 y Figura 164) la disolución de la studtita será controlada por la reacción de hidrólisis, aumentando o disminuyendo la

concentración de U(VI) en función de la constante utilizada. En cambio, en los medio Grimsel (Figura 164 y Figura 165) se observa que la [U] aumenta con el valor de la constante pero no disminuye cuando la constante es inferior a $4 \cdot 10^{-6}$. Debido a que la concentración de carbonatos es suficientemente elevada como para que la [U] esté controlada por las reacciones 121 y 122. Los resultados obtenidos en AGB, muestran que la [U] prácticamente no se modifica, si no que la concentración está controla por la presencia de carbonatos.

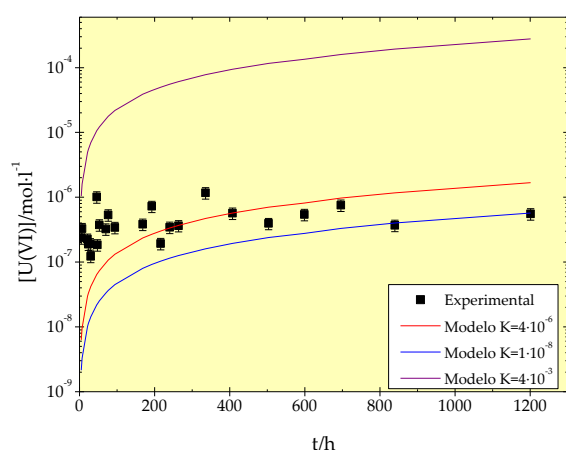


Figura 163. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

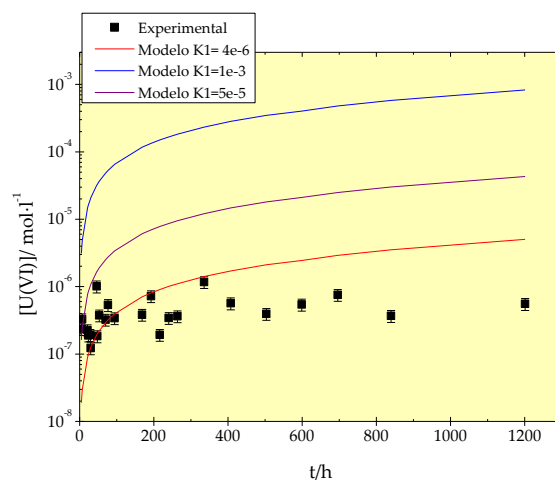


Figura 164. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

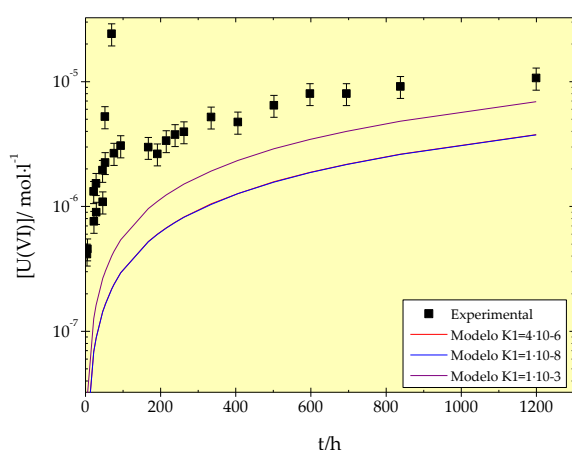


Figura 165. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua Grimsel. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3}$

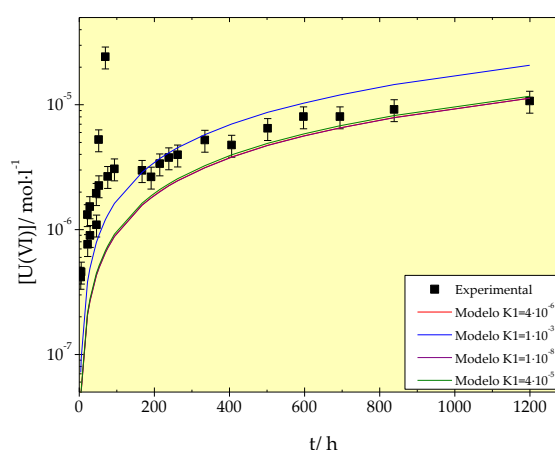


Figura 166. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en agua Grimsel. Para una densidad de puntos de coordinación

$\text{mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

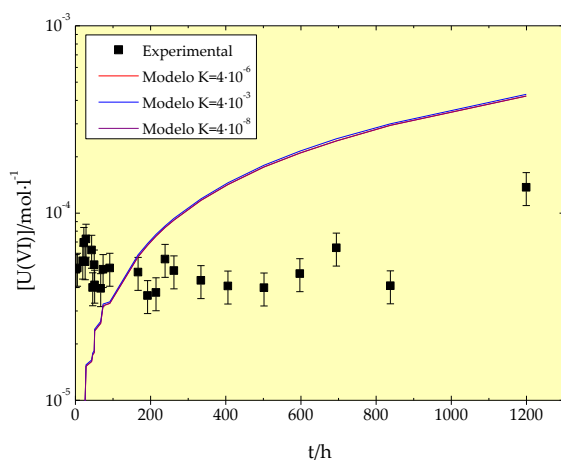


Figura 167. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

de $8.669\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

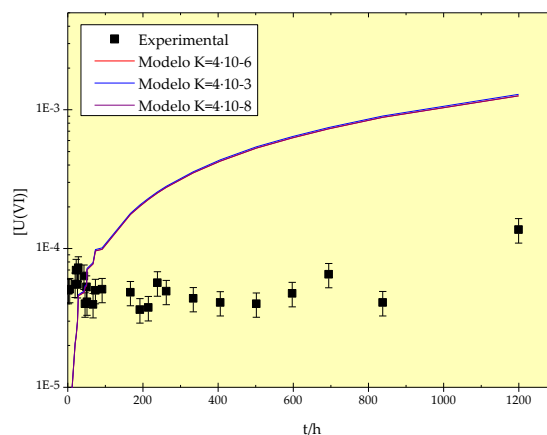


Figura 168. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 120 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669\cdot 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{m}^{-2}$.

5.2.3 Influencia de la reacción con los carbonatos

Los resultados anteriores han demostrado que la presencia de carbonatos controlará la disolución de la studtita. La importancia de los carbonatos ya se consideraba en el modelo MAM y se mantiene en el presente modelo de disolución propuesto en este trabajo de investigación.

Los resultados de la modelación en medio en agua desionizada (Figura 169 - Figura 170) demuestran que el efecto de la presencia de carbonatos es similar al de la reacción de hidrólisis, en este medio las dos variables tienen una importancia similar. Sin embargo en los ensayos realizados en agua carbonatada (Grimsel y AGB) las reacciones 121 y 122 serán determinantes de la $[U]$ formando complejos. La formación de complejos evitará a su vez la precipitación de otras fases secundarias, que en otros medios con concentraciones de carbonatos menores, se hubieran detectado y reducido la $[U]$.

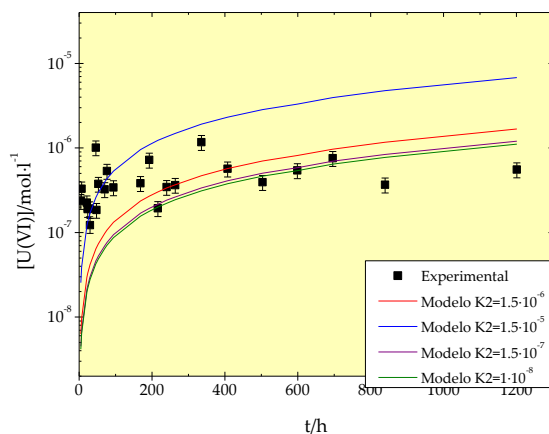


Figura 169. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

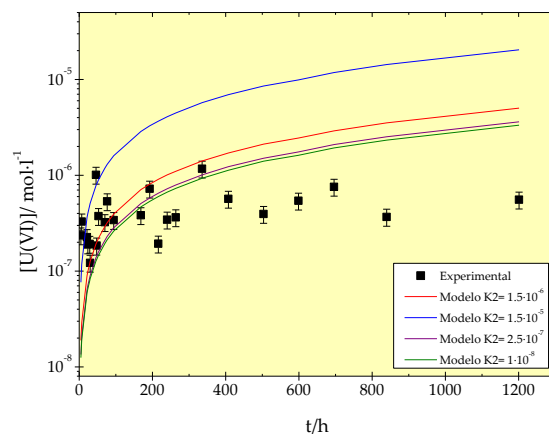


Figura 170. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua desionizada. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

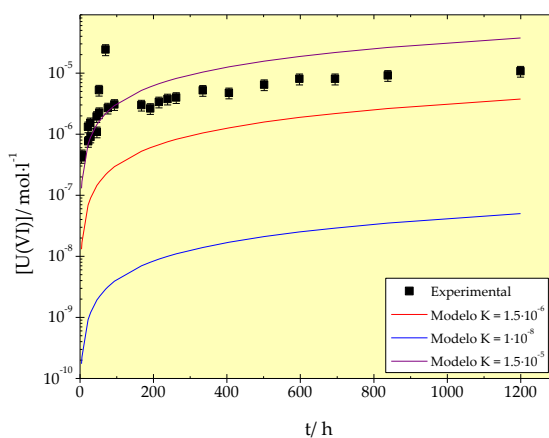


Figura 171. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua Grimsel. Densidad de puntos de coordinación = $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

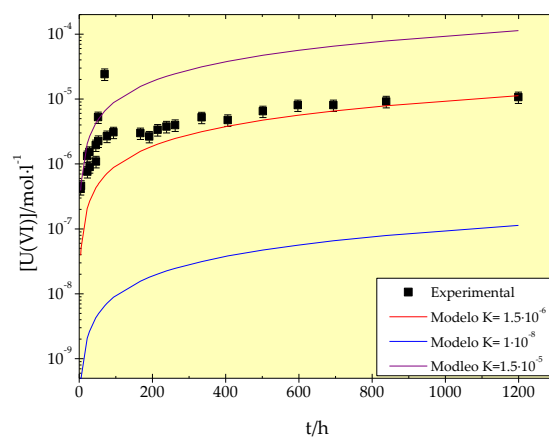


Figura 172. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en agua Grimsel. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

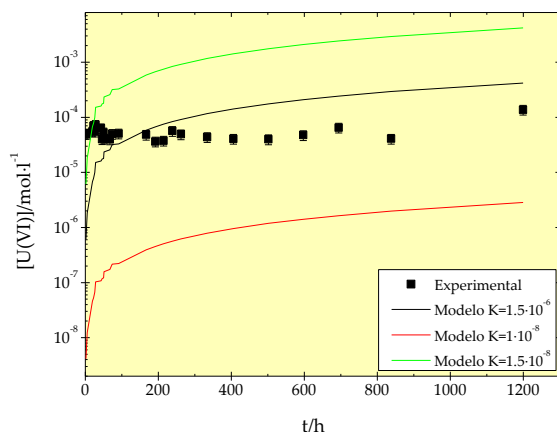


Figura 173. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $2.8896 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

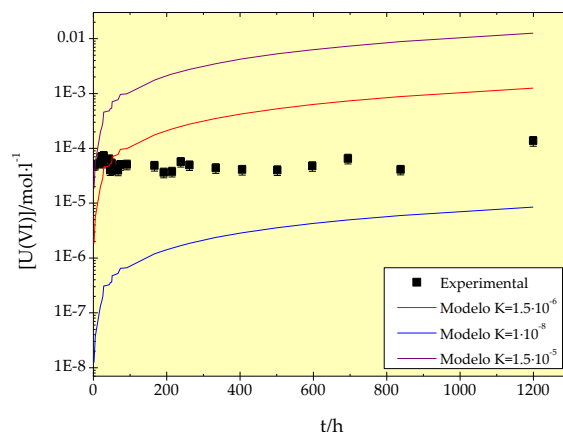


Figura 174. Modificación de la constante cinética correspondiente a la reacción 121 en AGB. Para una densidad de puntos de coordinación de $8.669 \cdot 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{m}^{-2}$.

5.2.4 Modelación final de la studtita

Una vez realizado el análisis de sensibilidad del modelo de alteración de la fase studtita el paso siguiente fue comparar y justificar para cada uno de los medios, cuáles eran los valores óptimos de los parámetros y porqué se han seleccionado.

En la Figura 175, se recopilan la modelación final de la studtita propuesta para cada uno de los medios. En esta gráfica se representa la mejor aproximación, utilizando el análisis previo de incertidumbres. Las constantes cinéticas empleadas fueron las reflejadas en la Tabla XX.

Como se puede observar los resultados de la modelación reproducen, con las reacciones y constantes cinéticas propuestas, los resultados experimentales en los modelos en agua desionizada y AGB. Sin embargo en el modelo del agua Grimsel es necesario que la reactividad superficial sea mayor que en los otros medios, por lo que el modelo que se aproxima mejor es el que se utiliza una densidad de puntos de coordinación 3 veces la determinada por Clarens (Clarens, 2004).

Estas diferencias observadas se pueden justificar por las razones siguientes:

- No se trata de matrices idénticas, si no de fases secundarias sintetizadas en medios con composición química diferentes, por lo que podría ser posible que existiera una diferencia en la densidad de puntos de coordinación.
- El lixivante empleado presenta una composición diferente (ver Tabla VI), además de variar la concentración de carbonatos y cloruro utilizadas en el modelo, existen otros iones que pueden acelerar la disolución. En el caso del agua Grimsel la presencia de F^- , complejante de U (VI) podría facilitar la disolución del material.
- Independientemente el pH del medio, es superior al de los otros medios, se produciría un aumento de la solubilidad de la studtita, como se puede ver en la Figura 153, donde de manera teórica se determinó la solubilidad de la studtita para un medio AGB.

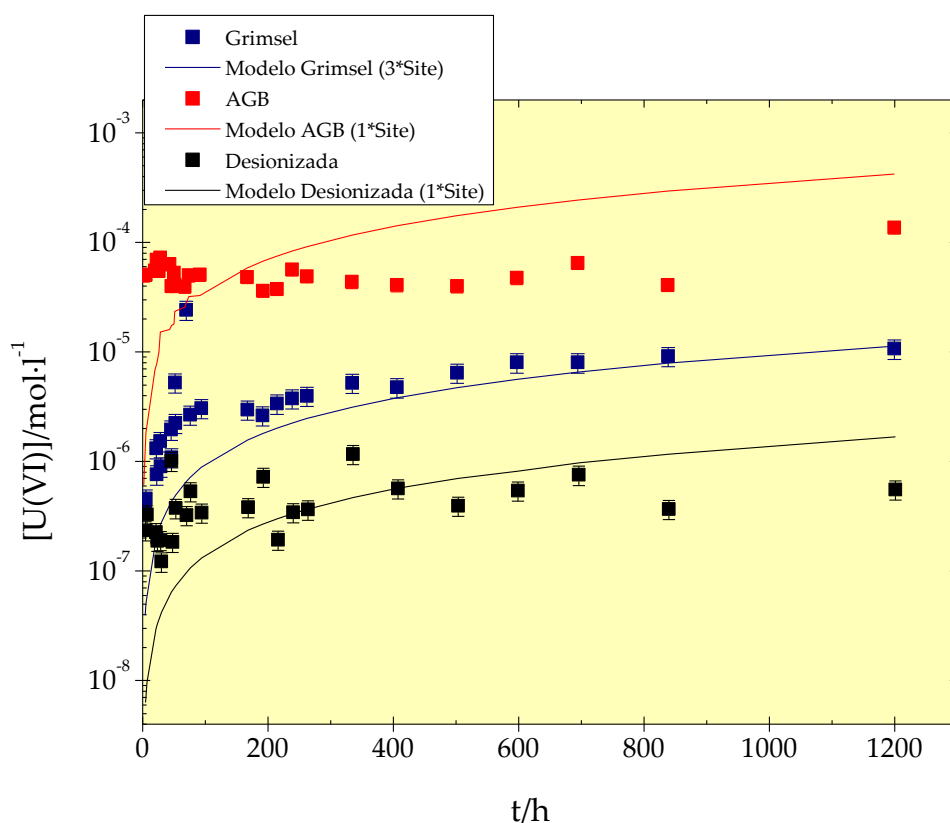


Figura 175. Resultado finales del modelo de disolución de la studtita en diferentes medios acuosos.

Como se puede observar el análisis de sensibilidad realizado permite reproducir el proceso de disolución rápida de U (primer estadio) y un proceso de lenta disolución en la segunda etapa. De todas maneras se observan ligeras discrepancias del modelo respecto de los

valores medidos (valores menores de la $[U]$ en el primer estadio y mayores en el segundo) que se justifican por las razones siguientes:

- Se desconoce el valor de la densidad de puntos de coordinación de las fases estudiadas tanto de la studdita como de la metastuddita. Además, este modelo no considera la existencia de dos fases con distintas proporciones y características, hecho que impide reproducir la primera parte del modelo.
- En cuanto a las diferencias observadas en la segunda etapa se deben tanto a la existencia de dos fases iniciales distintas, como a la existencia de un estado de equilibrio, hecho que en el modelo es imposible de reproducir.

6. Conclusiones

El trabajo experimental presentado en este documento permite afirmar que se han alcanzado los objetivos iniciales con los que se planteó este estudio y demostrar, a partir de los resultados experimentales realizados y de la revisión del estado del arte, el papel relevante de los peróxidos de uranilo en los análisis de riesgo del repositorio. Estas fases secundarias del SF presentarían un papel protector en la disolución y como consecuencia de los procesos de coprecipitación en el retardo de la migración de los radionucleidos a la biosfera.

A continuación se detallan las conclusiones extraídas de este trabajo

- Se consiguió la síntesis de studtita en distintos medios que simulan las condiciones de un repositorio. La formación de la studtita (peróxidos de uranilo) se ha realizado por dos métodos que permiten tanto la síntesis de una fase pura (calidad laboratorio) como la síntesis en condiciones de un almacén. Consiguiendo su formación como fase de alteración de UO_2 (oxidación de UO_2 mediante peróxido de hidrógeno, disolución del U(VI) y posterior precipitación debido a la presencia de peróxidos de uranilo). Obteniendo en ambos casos una fase cristalina de estabilidad variable en función del método de síntesis y el tiempo empleado.
- La fase studtita, fase hidratada, no es estable a temperaturas superiores a 40 °C, debido a la fragilidad de los enlaces que la forman, transformándose a metastudtita, fase estable en las temperaturas alcanzadas en un AGP. La superficie específica medida con la temperatura ha permitido contrastar que las transformaciones de fase asociadas al aumento de la misma, no modificaban la superficie del material, observándose ligeros cambios únicamente al producirse la transformación metastudtita.
- La debilidad existente en los enlaces de la studtita hace que la presencia de campos de radiación γ , produzcan una secuencia de rotura de enlaces a valores de dosis absorbida relativamente baja. La secuencia de radiólisis será la siguiente: en primer lugar se produce la rotura de los puentes de hidrogeno que mantiene la estructura laminar, perdiéndose en agua de hidratación y produciéndose la transformación a metastudtita. La fase metastudtita más estable frente a la radiación se transforma en una estructura amorfa al producirse la rotura de los

enlaces de la cadena de uranilo y la pérdida de agua estructural, transformándose a una fase amorfa. Las variaciones en la superficie específica, estarían relacionadas con las transformaciones estructurales medidas. La deshidratación de la fase produce un ligero aumento, la pérdida del agua estructural produce una disminución en el valor del área superficial específica asociada a la modificación de la estructura porosa y el aumento del tamaño de partícula.

- Se observó que la presencia de iones en la estructura de la studtita, procedentes del medio de síntesis. (síntesis en condiciones de AGP) favorece las transformaciones de fase asociadas a la temperatura y aumenta el daño por radiación para una misma dosis. Desde el punto de vista de la superficie específica, superficie en contacto con un lixivante, cuanto mayor es la fuerza iónica del medio el valor del área superficial específica es menor y su comportamiento frente a la radiación se ve modificado con respecto a las fases sintetizadas en medios con una fuerza iónica menor.
- La disolución de la studtita aumenta con la presencia de CO_3^{2-} , la variación de pH (pH ácido y muy básico) disminuye la estabilidad de la studtita, la fase aumentando su solubilidad
- La studtita irradiada se transforma en una fase mayoritariamente amorfa con una velocidad de disolución mayor que la studtita inicial. Si se tiene en cuenta el medio, concentraciones de carbonatos media- alta, la $[\text{U(VI)}]$ estará controlada mayoritariamente por la formación de complejos. Sin embargo en medios sin iones la concentración en solución está condicionada por la fase formada.
- La coprecipitación de radionucleidos se ha conseguido precipitando la studtita a partir de una disolución de nitrato de uranilo con Th, Nd, Eu o Sm.
 - La retención de elementos traza en la estructura de la studtita se produce sin modificar su estructura con independencia del medio en el que se realice la síntesis. Además, se ha demostrado que se produce un proceso de coprecipitación heterogénea como indica los valores de coeficiente de distribución obtenidos..
 - En los sistemas en los que se estudió la coprecipitación con Th, se observó que este efecto aumenta con el tiempo, observándose un incremento de la masa precipitada y por lo tanto la posibilidad de incorporación. Mientras que en el caso de los lantánidos, cuanto mayor es el tiempo menor es la incorporación.

- Cuando se mide la variación de los parámetros de red en las muestras coprecipitadas se constató que la incorporación de los elementos traza (lantánidos o Th) se producía en los huecos interlaminares de la studtita, produciendo una modificación en el parámetro “a”. La incorporación de altas concentraciones no se producirá únicamente en los huecos interlaminares, pudiendo incorporarse en los defectos del material. En todas las muestras coprecipitadas el parámetro “c” permanece constante, indicando que no se produce la sustitución del U por ninguno de los elementos trazas estudiados.
 - El contenido de agua de la muestra no se modificará con la presencia de iones en su estructura. Las transformaciones de fases asociadas a la descomposición térmica de la studtita, se verá afectada por los elementos traza favoreciendo la descomposición especialmente al descomponerse a U_3O_8 .
- La modelación termodinámica de los resultados experimentales presentados en este trabajo de investigación, demuestran el papel que esta fase juega en la retención de radionucleidos tanto por actuar como una fase secundaria protectora del SF, como por retardar por coprecipitación la migración de los radionucleidos del SF. Se ha demostrado que es posible establecer un campo de estabilidad de la studtita. Este campo de estabilidad coincide con el intervalo de pH de los medios subterráneos en las condiciones del repositorio y para condiciones muy oxidantes (que son de esperar como consecuencia de los procesos de radiolisis en el repositorio).
- A partir del modelo de alteración de la matriz se modelan los resultados experimentales de la disolución de la studtita en distintos medios lixiviantes. El análisis de sensibilidad de las variables y constantes presentado permite establecer que los parámetros que más influencia tienen en el proceso de disolución son: la densidad de puntos de coordinación y las ecuaciones cinéticas de disolución de la studtita.
- Mediante estos estudios se han propuesto una serie de valores que permiten reproducir los resultados experimentales obtenidos y se ha demostrado la influencia de cada uno de estos parámetros.

7. Tareas futuras

Los resultados obtenidos en este trabajo revelan la existencia de ciertas incertidumbres que convendría resolver para obtener una modelación más consistente.

Los resultados con fases puras han mostrado que al realizar simulaciones y cálculos tanto con códigos cinéticos y termodinámicos. La falta de datos para los mismos, que ha hecho necesario utilizar datos aproximado, o obtenidos para otros materiales.

- Determinación de la constante de solubilidad de la metastudtita.
- Obtención del valor de la densidad de puntos de coordinación de la studtita y metastudtita.
- Obtención de constantes cinética de disolución y formación tanto de la studtita como de la metastudtita.
- La presencia de otros agentes complejantes como F^- , del que no se ha propuesto ecuación cinética tendrán influencia en la disolución de la studtita o cualquier otra fase.

Los ensayos de coprecipitación y el análisis de los resultados han mostrado las siguientes preguntas.

- ¿La disolución de la studtita, controlaría la movilidad de Tr incorporadas?. Sería necesario realizar ensayos de solubilidad con las muestras precipitadas.
- ¿Podría aplicarse el método de síntesis empleado a RN? Precipitación de studtita con actínidos y productos de fisión. Aplicación de técnicas de medida y adaptación de las técnicas empleadas a la determinación de radionúclidos.
- ¿Podrían fases mas estables que la studtita controlar y/o modificar la liberación de RN? Precipitación de fases como la becquerelita o compreignacita en presencia de análogos y RN.

8. Referencias

- Alonso, J., Aparicio, E., Arroyo, J., Gerbolés, L., Lora, F., and Solano, R.R. (1963) Preparación de dióxido de uranio.- Precipitación de peróxido de uranio, p. 40. J.E.N, Madrid.
- Allen, T. (1981) Particle size measurement. B. Scarlett, NY.
- Amme, M. (2002) Contrary effects of the water radiolysis product H₂O₂ upon the dissolution of nuclear fuel in natural ground water and deionized water. *Radiochimica Acta*, 90(7_2002), 399-406.
- Amme, M., Wiss, T., Thiele, H., Boulet, P., and Lang, H. (2005) Uranium secondary phase formation during anoxic hydrothermal leaching processes of UO₂ nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 341(2-3), 209-223.
- Astudillo Pastor, J. (2001) El almacenamiento geológico profundo de los residuos de alta actividad. Principios básicos y tecnología. ENRESA.
- Baker, R.J. (2014) Uranium minerals and their relevance to long term storage of nuclear fuels. *Coordination Chemistry Reviews*, 266 - 267(0), 123-136.
- Bastians, S., Crump, G., Griffith, W.P., and Withnall, R. (2004) Raspite and studtite: Raman spectra of two unique minerals. *Journal of Raman Spectroscopy*, 35(8-9), 726-731.
- Brunauer, S., Emmet, P., and Teller, E. (1938) *J. Am.Chem. Soc.*, 60, 309.
- Buck, E.C., Finch, R.J., Finn, P.A., and Bates, J.K. (1997) Retention of Neptunium in Uranyl Alteration Phases Formed During Spent Fuel Corrosion. *MRS Online Proceedings Library*, 506, null-null.
- Burns, P.C. (2005) U⁶⁺ Minerals and Inorganic Compounds: Insights into an Expanded Structural Hierarchy of Crystal Structures *The Canadian Mineralogist*, 43(6), 1839-1894.
- Burns, P.C., Deely, K.M., and Skanthakumar, S. (2004) Neptunium incorporation into uranyl compounds that form as alteration products of spent nuclear fuel: Implications for geologic repository performance. *Radiochimica Acta*, 92(3), 151-160.
- Burns, P.C., and Hughes, K.-A. (2003) Studtite, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂: The first structure of a peroxide mineral. *American Mineralogist*, 88(7), 1165-1168.
- Burns, P.C., and Klingensmith, A.L. (2006) Uranium Mineralogy and Neptunium Mobility. *ELEMENTS*, 2(6), 351-356.

- Burns, P.C., Miller, M.L., and Ewing, R.C. (1996) U^{6+} minerals and inorganic phases; a comparison and hierarchy of crystal structures. *The Canadian Mineralogist*, 34(4), 845-880.
- Carver, M.B., Hanley, D.V., and Chaplin, K.R. (1979) MaksiChem. A program for mass action kinetics simulation by automatic chemical equation manipulation and integration by using Stiff techniques, AECL-6413. AECL, Chalk River, Ontario.
- Casas, I., de Pablo, J., Giménez, J., Torrero, M.E., Bruno, J., Cera, E., Finch, R.J., and Ewing, R.C. (1998) The role of pe, pH, and carbonate on the solubility of UO_2 and uraninite under nominally reducing conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 62(13), 2223-2231.
- Clarens, F. (2004) Efecto de la radiólisis y de los productos radiolíticos en la disolución del UO_2 : Aplicación al modelo de alteración de la matriz del combustible nuclear gastado. Departament d'Enginyeria Química. Universitat Politècnica de Catalunya.
- Clarens, F., de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M., Merino, J., Cera, E., Bruno, J., Quiñones, J., and Martínez-Esparza, A. (2005) The oxidative dissolution of unirradiated UO_2 by hydrogen peroxide as a function of pH. *Journal of Nuclear Materials*, 345(2-3), 225-231.
- Clarens, F., de Pablo, J., Díez - Perez, I., Casas, I., Gimenez, J., and Rovira, M. (2004) Formation of studtite during the oxidative dissolution of UO_2 by hydrogen peroxide: A SFM study. *Environmental Science & Technology*, 38, 6656-6661.
- Cobos, J., Rondinella, V.V., Glatz, J.P., Wiss, T., Quiñones, J., and Martínez Esparza, A. (2006) Quantification of radiolytically enhanced fuel dissolution. Alpha radiolysis enhanced fuel dissolution. Review and conclusions of the experimental work performed under ITU / ENRESA - CIEMAT Special contract 1 into framework agreement 15983. In J.R. Centre, Ed. Technical Report, p. 38. Institute for Transuranium Elements.
- Corbel, C., Sattonnay, G., Guilbert, S., Garrido, F., Barthe, M.F., and Jegou, C. (2006) Addition versus radiolytic production effects of hydrogen peroxide on aqueous corrosion of UO_2 . *Journal of Nuclear Materials*, 348(1-2), 1-17.
- Curti, E. (1997) Coprecipitation of radionuclides: basic concepts, literature review and first applications. Paul Scherrer Institut.
- Charlton, S.R., and Parkhurst, D.L. Modules based on the geochemical model PHREEQC for use in scripting and programming languages. *Computers & Geosciences*, 37(10), 1653-1663.
- Choppin, R.G. (1999) Utility of oxidation state analogs in the study of plutonium behavior. *Radiochimica Acta*, 85, 89-95.
- Christensen, H. (1998) Calculations simulating spent-fuel leaching experiments. *Nucl. Technology*, 124, 165-174.

- Christensen, H., and Sunder, S. (1996) An evaluation of water layer thickness effective in the oxidation of UO₂ fuel due to radiolysis of water. *Journal of Nuclear Materials*, 238(1), 70-77.
- . (2000) Current state of knowledge of water radiolysis effects on spent nuclear fuel corrosion. *Nuclear Technology* 131, 102-123.
- Christensen, H., Sunder, S., and Shoesmith, D.W. (1994) Oxidation of nuclear fuel (UO₂) by the products of water radiolysis: development of a kinetic model. *J. of Alloys and Compounds*, 213-214, 93-99.
- de Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., Giménez, J., and Rovira, M. (2003a) Contribución experimental y modelización de procesos básicos para el desarrollo del modelo de alteración de la matriz del combustible irradiado. *Publicaciones técnicas*, 01/2003. ENRESA, Madrid, SPAIN.
- de Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Clarens, F., Rovira, M., Dies, X., Serrano, D., Glatz, J.P., Martínez Esparza, A., Gago, J.A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., Quiñones, J., Díaz Arocas, P.P., Cobos, J., and González de la Huebra, A. (2003b) Contribución experimental al estudio de la matriz de combustible. In ENRESA, Ed. V Jornadas de investigación, desarrollo tecnológico y demostración para la gestión de residuos radiactivos. Sinopsis de pósteres, 07/2003, p. 42, Madrid.
- Deditius, A.P., Utsunomiya, S., Wall, M.A., Pointeau, V.r., and Ewing, R.C. (2009) Crystal chemistry and radiation-induced amorphization of P-coffinite from the natural fission reactor at Bangombé, Gabon. *American Mineralogist*, 94(5-6), 827-837.
- Deliens, M., and Piret, P. (1983) Metastudtite, UO₄ · 2H₂O, a new mineral from Shinkolobwe, Shaba, Zaire. *American Mineralogist*, 68(3-4), 456-458.
- Douglas, M., Clark, S.B., Friese, J.I., Arey, B.W., Buck, E.C., and Hanson, B.D. (2005a) Neptunium(V) Partitioning to Uranium(VI) Oxide and Peroxide Solids. *Environmental Science & Technology*, 39(11), 4117-4124.
- Douglas, M., Clark, S.B., Friese, J.I., Arey, B.W., Buck, E.C., Hanson, B.D., Utsunomiya, S., and Ewing, R.C. (2005b) Microscale characterization of uranium(VI) silicate solids and associated neptunium(V). *Radiochimica Acta*, 93(5-2005), 265-272.
- Eisenbud, M., Krauskopf, K., Franca, E., Lei, W., Ballad, R., Linsalata, P., and Fujimori, K. (1984) Natural analogues for the transuranic actinide elements: An investigation in Minas Gerais, Brazil. *Environmental Geology and Water Sciences*, 6(1), 1-9.
- ENRESA. (1997) Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento geológico profundo en granito. *Publicación técnica ENRESA*, 06-97, Madrid.

- (2001a) ENRESA 2000. Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento de combustible gastado en una formación granítica, 49-1PP-M-15-01 Rev. 0, p. 400. ENRESA, Madrid.
 - (2001b) ENRESA 2000. Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacenamiento de combustible gastado en una formación granítica, 49-1PP-M-15-01 Rev. 0, p. 400. ENRESA, Madrid.
 - (2003) ENRESA - 2003. Evaluación del comportamiento y de la seguridad de un almacén geológico profundo de residuos radiactivos de alta actividad en arcilla. Proceso de selección del elemento combustible de referencia. ENRESA, Madrid.
- Eriksen, T.E., Eklund, U.B., L.O., W., and J., B. (1995) Dissolution of irradiated fuel: a radiolytic mass balance study. *J. Nucl. Mater.*, 227, 76-82.
- Eriksen, T.E., Shoesmith, D.W., and Jonsson, L. (2011) Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel - A critical review of predictive modelling approaches. *J Nucl Mater*, 420, 409-423.
- Eriksen, T.E., Shoesmith, D.W., and Jonsson, M. (2012) Radiation induced dissolution of UO₂ based nuclear fuel – A critical review of predictive modelling approaches. *Journal of Nuclear Materials*, 420(1 - 3), 409-423.
- Esteban, J.A., Martínez Esparza, A., de Pablo, J., Casas, I., Díaz Arocas, P.P., Serrano, J.A., Rodríguez Almazán, J.L., and Quiñones, J. (1998) Descripción y características quimicofísicas de los combustibles nucleares irradiados. DFN/RA-03/OP-98, p. 100. Ciemat, Madrid.
- Ewing, R.C., Meldrum, A., Wang, L., and Wang, S. (2000) Radiation-Induced Amorphization. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 39(1), 319-361.
- Finch, R. (2001) Secondary Uranium-Phase Paragenesis and Incorporation of Radionuclides into Secondary Phase. Other Information: PBD: 5 Jun 2001, p. Medium: ED; Size: 98 pages.
- Finch, R.J., and Ewing, R.C. (1992) The corrosion of uraninite under oxidizing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0), 133-156.
- (2003) Uraninite alteration in an oxidizing environment and its relevance to the disposal of spent nuclear fuel. SKB Technical Report, TR 91-15.
- Forbes, T.Z., Horan, P., Devine, T., McInnis, D., and Burns, P.C. (2011) Alteration of dehydrated schoepite and soddyite to studtite, [(UO₂)(O₂)(H₂O)₂](H₂O)₂. *American Mineralogist*, 96(1), 202-206.
- Forsyth, R.S. (1995) Spent nuclear fuel: a review of properties of possible relevance to corrosion process. SKB Technical report, 95:23. SKB, Stockholm.

- Fricke, H., and Hart, E.J. (1966) Chemical Dosimetry. In H.A.a.W.G. Roesch, Ed. Radiation Dosimetry. Academic Press, New York.
- Friese, J.I., Douglas, M., McNamara, B.K., Clark, S.B., and Hanson, B.D. (2004) Np Behavior in Synthesized Uranyl Phases: Results of Initial Test.
- Garisto, F., Barber, D.H., Chen, E., Inglot, A., and Morrison, C.A. (2009) Alpha, Beta and Gamma Dose Rates in Water in contact with Used CANDU Fuel. Nuclear Waste Management Organization.
- Giammar, D. (2001) Geochemistry of Uranium at Mineral - Water Interfaces: Rates of Sorption - Desorption and Dissolution Precipitation Reactions California Institute of Technology, Pasadena, California.
- Giammar, D.E., and Hering, J.G. (2002) Equilibrium and kinetic aspects of soddyite dissolution and secondary phase precipitation in aqueous suspension. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 66, 3325-3245.
- Giménez, J., Casas, I., De Pablo, J., and Martínez Esparza, A. (2005a) Secondary phase formation on UO_2 fuel. In E. Commission, Ed. NF-PRO, p. 43.
- Giménez, J., Clarens, F., Casas, I., Rovira, M., de Pablo, J., and Bruno, J. (2005b) Oxidation and dissolution of UO_2 in bicarbonate media: Implications for the spent nuclear fuel oxidative dissolution mechanism. *Journal of Nuclear Materials*, 345(2 - 3), 232-238.
- Giménez, J., De Pablo, J., Casas, I., Martínez - Lladó, X., Rovira, M., and Martinez Torrets, A. (2013) Solubility study and point of zero charge of studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)
- Giménez, J., Martínez-Lladó, X., Rovira, M., de Pablo, J., Casas, I., Sureda, R., and Martínez-Esparza, A. (2010) Cesium sorption on studtite ($\text{UO}_2\text{O}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$). *Radiochimica Acta*, 98(8), 479-483.
- Gimenez, J., Sureda, R., Pablo, J.d., Casas, I., Martinez-Llado, X., Rovira, M., and Martinez-Esparza, A. (2009) The role of uranium peroxide studtite on the retention of Cs, Sr and Se(VI). *MRS Online Proceedings Library*, 1193, null-null.
- Gorman - Lewis, D., Burns, P.C., and Fein, J.B. (2008a) Review of uranyl mineral solubility measurements. *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 335-352.
- Gorman - Lewis, D., Fein, J.B., Burns, P.C., Szymanowski, J.E.S., and Jenalee, C. (2008b) Solubility measurements of the uranyl oxide hydrate phases metaschoepite, compregnacite, Na - compregnacite, becquerelite and clarkeite. *J. Chem. Thermodynamics*, 40, 980-990.
- Grambow, B., Ferry, C., Casas, I., Bruno, J., Quinones, J., and Johnson, L. (2010) Spent Fuel Waste Disposal: Analyses of Model Uncertainty in the MICADO Project. *Energy Procedia*, 7(0), 487-494.

- Gregg, S.J., and Sing, K.S.W. (1982) Adsorption Surface Area and Porosity. Academic Press Inc., London.
- Hanson, B.D., McNamara, B., Buck, E.C., Friese, J.I., Jenson, E., Krupka, K., and Arey, B.W. (2005) Corrosion of commercial spent nuclear fuel. 1. Formation of studtite and metastudtite. *Radiochimica Acta*, 93(3-2005), 159-168.
- Hedin, A. (1997) Spent nuclear fuel - how dangerous is it? A report from the project "Description of risk", p. 60. Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co.
- Hossain, M.M., Ekeröth, E., and Jonsson, M. (2006) Effects of on the kinetics of UO₂ oxidation by H₂O₂. *Journal of Nuclear Materials*, 358(2-3), 202-208.
- ICDD. (2002) JCPDS - ICDD -PDF-2 Release_2002. International Centre for Diffraction Data.
- Iglesias, E. (2008) Evaluación del área superficial de los análogos del combustible nuclear irradiado. Materials Science and Metallurgical Engineering Universidad Complutense de Madrid.
- . (2009) Evaluación del área de superficie específica de los análogos del combustible irradiado. Publicación Técnica. ENRESA, 01-2009. ENRESA, Madrid.
- International Standard. (2003) Nuclear fuel technology - Guide to the measurement of the specific surface area of uranium oxide powders by the BET method. International Standards, ISO 12800:2003(E). ISO, Switzerland.
- Janeczek, J., and Ewing, R.C. (1992) Dissolution and alteration of uraninite under reducing conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0), 157-173.
- Janeczek, J., Ewing, R.C., Oversby, V.M., and Werme, L.O. (1996) Uraninite and UO₂ in spent nuclear fuel: a comparison. *Journal of Nuclear Materials*, 238(1), 121-130.
- Jégou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Peugeot, S., Poulesquen, A., Roudil, D., and Corbel, C. (2005) Effect of external gamma irradiation on dissolution of the spent UO₂ fuel matrix. *Journal of Nuclear Materials*, 341(1), 62-82.
- Jégou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Poulesquen, A., Roudil, D., Jorion, F., and Corbel, C. (2005) Effect of alpha irradiation on UO₂ surface reactivity in aqueous media. *Radiochimica Acta*, 93(1-2005), 35-42.
- Jégou, C., Muzeau, B., Broudic, V., Roudil, D.I., and Deschanel, X. (2007) Spent fuel UO₂ matrix alteration in aqueous media under oxidizing conditions. *Radiochimica Acta*, 95(9), 513-522.
- Keech, P.G., Goldik, J.S., Qin, Z., and Shoesmith, D.W. (2011) The anodic dissolution of SIMFUEL (UO₂) in slightly alkaline sodium carbonate/bicarbonate solutions. *Electrochimica Acta*, 56(23), 7923-7930.

- Kim, K.-W., Hyun, J.-T., Lee, K.-Y., Lee, E.-H., Lee, K.-W., Song, K.-C., and Moon, J.-K. (2011) Effects of the different conditions of uranyl and hydrogen peroxide solutions on the behavior of the uranium peroxide precipitation. *Journal of Hazardous Materials*, 193(0), 52-58.
- Klingensmith, A.L., and Burns, P.C. (2007) Neptunium substitution in synthetic uranophane and soddyite. *American Mineralogist*, 92(11-12), 1946-1951.
- Klingensmith, A.L., Deely, K.M., Kinman, W.S., Kelly, V., and Burns, P.C. (2007) Neptunium incorporation in sodium-substituted metaschoepite. *American Mineralogist*, 92(4), 662-669.
- Krauskopf, K.B. (1986) Thorium and rare-earth metals as analogs for actinide elements. *Chemical Geology*, 55, 323-335.
- Kubatko, K.-A.H., Helean, K.B., Navrotsky, A., and Burns, P.C. (2003) Stability of Peroxide-Containing Uranyl Minerals. *Science*, 302(5648), 1191-1193.
- Laugier, J., and Bernard, B. (2003) CELREF. Laboratoire des Matériaux et du Génie Physique Ecole Nationale Supérieure de Physique de Grenoble (INPG).
- Le Caër, S. (2011) Water Radiolysis: Influence of Oxide Surfaces on H₂ Production under Ionizing Radiation. *Water*, 3(1), 235-253.
- Lian, J., Wang, S.X., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2001) Radiation damage and nanocrystal formation in uranium–niobium titanates. *Journal of Nuclear Materials*, 297(1), 89-96.
- Lian, J., Zhang, J.M., Pointeau, V., Zhang, E.X., Lang, M., Lu, F.Y., Poinssot, C., and Ewing, R.C. (2009) Response of synthetic coffinite to energetic ion beam irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, 393, 481-486.
- Martínez, B., Melon, A., and Valladares, J. (1996) Preparation of a Synthetic Bentonitic-Granitic water. Specific procedure. Informes Técnicos, PR-X8-01. Ciemat, Madrid.
- Martínez Esparza, A., Cera, E., Andriambololona, Z., Bruno, J., Casas, I., Clarens, F., de Pablo, J., Gago, J.A., González de la Huebra, A., Grambow, B., Jegou, C., Kienzler, B., Merino, J., Metz, V., Miserque, F., Poinssot, C., Quiñones, J., and Spahiu, K. (2004a) D12. Conceptual model of the Matrix Alteration Model (MAM). WP4: Matrix Model Construction. Contract N° FIKW-CT-2001-20192 SFS. In A. Martínez Esparza, and E. Cera, Eds. European Commission. 5th Euratom Framework Programme 1998-2002. Key Action: Nuclear Fission, p. 63, Madrid.
- Martínez Esparza, A., Cuñado, M.A., Gago, J.A., Quiñones, J., Iglesias, E., Cobos, J., González de la Huebra, A., Cera, E., Merino, J., Bruno, J., de Pablo, J., Casas, I., Clarens, F., and Giménez, J. (2005) Development of a Matrix Alteration Model (MAM). Publicaciones técnicas, 1-05. ENRESA.

- Martínez Esparza, A., Gago, J.A., Quiñones, J., Iglesias, E., and Pérez de Andés, S. (2004b) D.1.4.1.Review on influence of burnup and irradiation history on spent fuel instant release. In E. Commission, Ed.
- McNamara, B., Hanson, B., Buck, E., and Soderquist, C. (2004) Observation of studtite and metastudtite on spent fuel In R.J. Finch, and D.B. Bullen, Eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVI, 757. Material Research Society.
- . (2005) Corrosion of comercial spent nuclear fuel. 2. Radiochemical analyses of metastudtite and leachates. *Radiochimica Acta*, 93, 169-175.
- Migallón de la Fuente, J.J., Palomo, C., Rodríguez Villagra, N., Iglesias, E., and Quiñones, J. (2014) Aplicación para la resolución de Ecuaciones Cinéticas. Ciemat, Madrid.
- Migallon, J.J., Iglesias, E., Rodríguez, N., Palomo, C., Nieto, J., and Quiñones, J. (2012) Program for Chemical Kinetics Reaction Modelling. Manual de uso e instalación. Ciemat, Madrid.
- MITYC. (2006) Sexto plan general de residuos radiactivos, p. 197. Ministerio de industria, turismo y comercio. Gobierno de España, Madrid.
- Muzeau, B., Jégou, C., Delaunay, F., Broudic, V., Brevet, A., Catalette, H., Simoni, E., and Corbel, C. (2009) Radiolytic oxidation of UO₂ pellets doped with alpha-emitters (238/239Pu). *Journal of Alloys and Compounds*, 467(1-2), 578-589.
- NDA-NEA. (2011) HATCHES (HARwell/Nirex Thermodynamic Database for CHEmical Equilibrium Studies).
- NEA-OECD. (2004) Chemical Thermodynamics of Uranium.
- . (2007) Chemical Thermodynamics of solids solutions of interest in nuclear waste management. *Chemical Thermodynamics*, 10. OECD Nuclear Energy Agency.
- NEA. (2000) Geological Disposal of Radioactive Waste- Review of Developments in the Last Decade. OCDE, Paris.
- Nielsen, F., Lundahl, K., and Jonsson, M. (2008) Simulations of H₂O₂ concentration profiles in the water surrounding spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 372(1), 32-35.
- Ollila, K. (1990) Dissolution studies of UO₂ pellets and powdered UO₂. In SKB, Ed. Technical Report, 90-06.
- Oversby, V.M. (1999) Uranium dioxide, SIMFUEL, and spent fuel dissolution rates - a review of published data. SKB Technical Reports, TR-99-22.

- Palomo, C., Iglesias, E., Rodríguez, N., Nieto, J., and Quiñones, J. (2010) Studtite stability vs temperature and total dose under different environment considered. Spent Fuel Workshop Barcelona 2010, Barcelona, Spain.
- PAN-ICSD. (2011) PCPDFWIN. FIZ-NIST.
- PANalytical, B.V. (2011) HighScore. PANalytical B.V.
- Parkhurst, D.L., and Appelo, C.A.J. (2013) Phreeqc Interactive (Version 3.0.0-) -- A computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations. USGS.
- Puigdomenech, I. (2013) MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms. Royal Institute of Technology.
- Quiñones, J. (2005) Ensayos de coprecipitación U - Pu en diferentes medios geológicos simulados. In CIEMAT, Ed. CIEMAT Report, p. 43, Madrid.
- Quiñones, J., and Cobos, J. (2002) Modelación de los resultados de lixiviación de pastillas de UO_2 dopadas con ^{238}Pu , DFN/RA-04/SP-02.
- Quiñones, J., Cobos, J., Díaz Arocas, P., De Pablo, J., Casas, I., Giménez, J., Rovira, M., Clarens, F., Cera, E., Merino, J., and Bruno, J. (2003) Descripción del residuo (Combustible Nuclear Gastado) - ENRESA 2003. AGP arcilla DFN/RA-02/SP-03. Ciemat.
- Quiñones, J., Cobos, J., Díaz Arocas, P.P., and Rondinella, V.V. (2004a) Modelling of the $(\text{U}_{1-y}\text{Pu}_y)\text{O}_{2+x}$ leaching behaviour in deionised water under anoxic conditions. In V.M. Oversby, and L.O. Werme, Eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXVII, 807, p. 409-414. Materials Research Society.
- Quiñones, J., Cobos, J., Iglesias, E., Martínez Esparza, A., Gago, J.A., Glatz, J.P., Wegen, D., and Rondinella, V.V. (2005) Leaching studies performed with alpha doped pellet under repository conditions. Review and conclusions of the experimental work performed under ITU-ENRESA-Ciemat special contract 1 into framework agreement 15983. Informe técnico, DFN/RR-10/SP-04. Ciemat, Madrid.
- Quiñones, J., Cobos, J., Iglesias, E., Martínez Esparza, A., van Winkel, S., and Glatz, J.P. (2006) Preliminary approach obtained from Spent Fuel Leaching Experiments performed by ITU - ENRESA/CIEMAT. In CIEMAT, Ed. Informe CIEMAT, p. 27, Madrid.
- Quiñones, J., García Serrano, J., Serrano, J.A., Díaz Arocas, P.P., and Rodríguez Almazán, J.L. (1998) SIMFUEL and UO_2 solubility and leaching behaviour under anoxic conditions. In I.G. McKinley, and C. McCombie, Eds. Scientific Basis for Nuclear Waste Management XXI, 506, p. 247-252. Materials Research Society, Warrendale, Pennsylvania.

- Quiñones, J., González de la Huebra, A., and Martínez Esparza, A. (2004b) Effect of corroded engineering barrier on the alteration process of the spent fuel matrix under repository conditions. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(111000), 113.
- Quiñones, J., Iglesias, E., and Rodríguez Villagra, N. (2007) Final activity report - CIEMAT. In E. Union, Ed. NF-PROF. Contract number I6W-CT-2003-0238.
- Quiñones, J., and Serrano, J.A. (2002) Studies of the influence of water radiolysis to the spent fuel matrix dissolution process. In J.L. Díaz Díaz, and J. Quiñones, Eds. *Hot Laboratories and Remote Handling*. Ciemat, Madrid.
- Quiñones, J., Serrano, J.A., Díaz Arocas, P.P., Rodríguez Almazán, J.L., Esteban, J.A., and Martínez Esparza, A. (1999) Modelación de la generación de productos radiolíticos en agua por la radiación a originada por un combustible gastado en un almacén subterráneo profundo, DFN/RA-03/SP-99. Ciemat, Madrid.
- Rey, A., Casas, I., Gimenez, J., Quiñones, J., and de Pablo, J. (2009a) Effect of temperature on studtite stability: Thermogravimetry and differential scanning calorimetry investigations. *Journal of Nuclear Materials*, 385, 467 - 473.
- Rey, A., Giménez, J., Casas, I., Clarens, F., and de Pablo, J. (2008) Secondary phase formation on UO₂ in phosphate media. *Applied Geochemistry*, 23(8), 2249-2255.
- Rey, A., Utsunomiya, S., Gímenez, J., Casas, I., de Pablo, J., and Ewing, R.C. (2009b) Stability of uranium (VI) peroxide hydrates under ionizing radiation. *American Mineralogist*, 94(2-3), 229-235.
- Rodríguez Almazán, J.L. (2000) Evolución de la dosis gamma generada por el combustible gastado en diversas zonas de un almacén subterráneo profundo, p. 22. Ciemat. DFN/RA-02/SP-00, Madrid.
- Rodríguez, N., Palomo, C., Iglesias, E., Nieto, J., Serrano, L., Durán, S., Cobo, J.M., Alcaide, J., and Quiñones, J. (2010) Método para la determinación de la densidad de puntos de coordinación. Determinación de los óxidos de Th y Ce. Ciemat, Madrid.
- Rodríguez Villagra, N., Iglesias, E., Nieto, J.M., Palomo, C., Martínez Esparza, A., and Quiñones, J. (2011) Nuevas mejoras incorporadas al Modelo de Alteración de la Matriz. Ciemat, Madrid.
- Röllin, S., Spahiu, K., and Eklund, U.B. (2001) Determination of dissolution rates of spent fuel in carbonate solutions under different redox conditions with a flow-through experiment. *Journal of Nuclear Materials*, 297(3), 231-243.
- Sandino, A., and Grambow, B. (1994) Solubility Equilibria in the U(VI)-Ca-K-Cl-H₂O System: Transformatio of Schoepite into Becquerelite and Compregnacite. *Radiochimica Acta* 66/67, 37-43.

- Sato, T. (1961) Thermal decomposition of uranium peroxide hydrate. *Naturwissenschaften*, 48(22), 693-693.
- . (1963) Preparation of uranium peroxide hydrates. *Journal of Applied Chemistry*, 13(8), 361-365.
- Sattonnay, G., Ardois, C., Corbel, C., Lucchini, J.F., Barthe, M.F., Garrido, F., and Gosset, D. (2001) Alpha-radiolysis effects on UO₂ alteration in water. *Journal of Nuclear Materials*, 288(1), 11-19.
- Shoesmith, D.W. (2000a) Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 282(1), 1-31.
- . (2000b) Review. Fuel corrosion processes under waste disposal conditions. *J. Nucl. Mater.*, 282, 1-31.
- Shoesmith, D.W., and Sunder, S. (1992) The prediction of nuclear fuel (UO₂) dissolution rates under waste disposal conditions. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0), 20-35.
- Shuller, L.C. (2010) Atomistic modeling of the solid - state chemistry of actinide minerals, *Materials Science and Engineering*. University of Michigan, Ann Arbor.
- Shuller, L.C., Ewing, R.C., and Becker, U. (2010) Quantum-mechanical evaluation of Np-incorporation into studtite. *American Mineralogist*, 95(8-9), 1151-1160.
- Stumm, W. (1992) *Chemistry of the Solid - Water Interface: Process at the Mineral - Water and Particle Water Interface in Natural Systems*. Wiley-Interscience.
- Stumm, W., and Morgan, J. (1996) *Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*. Wiley Interscience.
- Sunder, S., Shoesmith, D.W., Christensen, H., and Miller, N.H. (1992) Oxidation of UO₂ fuel by the products of gamma radiolysis of water. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0), 78-86.
- Sunder, S., Shoesmith, D.W., and Miller, N.H. (1997) Oxidation and dissolution of nuclear fuel (UO₂) by the products of the alpha radiolysis of water. *Journal of Nuclear Materials*, 244(1), 66-74.
- Sundin, S., Dahlgren, B., Roth, O., and Jonsson, M. (2013a) H₂O₂ and radiation induced dissolution of UO₂ and SIMFUEL in deficient aqueous solution. 443, 291-297.
- Sundin, S., Dahlgren, B., Roth, O., and Jonsson, M. (2013b) H₂O₂ and radiation induced dissolution of UO₂ and SIMFUEL in deficient aqueous solution. *Journal of Nuclear Materials*, 443(1 - 3), 291-297.
- Sureda, R., Casas, I., Giménez, J., de Pablo, J., Quiñones, J., Zhang, J., and Ewing, R.C. (2011) Effects of Ionizing Radiation and Temperature on Uranyl Silicates: Soddyite (UO₂)₂(SiO₄)(H₂O)₂ and Uranophane Ca(UO₂)₂(SiO₃OH)₂·5H₂O. *Environmental Science & Technology*, 45(6), 2510-2515.

- Sureda, R., Martínez-Lladó, X., Rovira, M., de Pablo, J., Casas, I., and Giménez, J. (2010) Sorption of strontium on uranyl peroxide: Implications for a high-level nuclear waste repository. *Journal of Hazardous Materials*, 181(1-3), 881-885.
- Utsunomiya, S., and Ewing, R.C. (2006) Radiation-induced decomposition of U(VI) alteration phases of UO₂. *MRS Proceedings*, 932, p. 73.1.
- Utsunomiya, S., Wang, L.-M., Duglas, M., Clark, S.B., and Ewing, R.C. (2003a) The effect of ionizing radiation on uranophane. *American Mineralogist*, 88, 159-166.
- Utsunomiya, S., Yudintsev, S., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2003b) Ion-beam and electron-beam irradiation of synthetic britholite. *Journal of Nuclear Materials*, 322(2-3), 180-188.
- Walenta, K. (1974) On studtite and its compositions. *American Mineralogist*, 59, 166-171.
- Wall, N.A., Clark, S.B., and McHale, J.L. (2010) Synthesis and characterization of 1:1 layered uranyl silicate mineral phases. *Chemical Geology*, 274(3-4), 149-157.
- Wang, S.X., Wang, L.M., and Ewing, R.C. (2000) Electron and ion irradiation of zeolites. *Journal of Nuclear Materials*, 278(2-3), 233-241.
- Weck, P.F., Kim, E., Jove-Colon, C.F., and Sassani, D.C. (2012) Structures of uranyl peroxide hydrates: a first-principles study of studtite and metastudtite. *Dalton Transactions*, 41(32), 9748-9752.
- White, A.F., and Peterson, M.L. (1990) *ACS Symposium*, 416, p. 461-475.
- Wilson, C.N. (1987) Summary of results from the series 2 and series 3 NWSI bare fuel dissolution test. In M.J. Apted, and R.E. Westerman, Eds. *Scientific Basis for Nuclear Waste Management XI*, 112, p. 473-483. Material Research Society, Boston, Massachusetts.
- Wilson, P.D. (1996) *The nuclear fuel cycle from ore to waste*. Oxford University Press, Oxford.
- Wronkiewicz, D.J., Bates, J.K., Gerding, T.J., Veleckis, E., and Tani, B.S. (1992) Uranium release and secondary phase formation during unsaturated testing of UO₂ at 90°C. *Journal of Nuclear Materials*, 190(0), 107-127.
- Wronkiewicz, D.J., Bates, J.K., Wolf, S.F., and Buck, E.C. (1996) Ten-year results from unsaturated drip tests with UO₂ at 90°C: implications for the corrosion of spent nuclear fuel. *Journal of Nuclear Materials*, 238(1), 78-95.

